

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LVII.

I. *Ueber das Latentwerden des Lichts; von*
Ludwig Moser.

Ich werde im Folgenden beweisen, daß es so gut ein latentes Licht gebe als eine latente Wärme, daß beide unter denselben Umständen entstehen, unter denselben Umständen in den freien Zustand übergehen, und daß, wenn ein Körper seinen Aggregatzustand ändert, man dieß nicht mehr ansehen könne, als allein durch die Wärme bedingt; das Licht nimmt ebenfalls Theil daran. Für das latente Licht muß ich freilich dieselbe Vergünstigung in Anspruch nehmen, die man der latenten Wärme längst bewilligt hat, nämlich die Frage unbeantwortet lassen zu dürfen, wie man sich einen solchen Zustand denken solle. Seitdem Deluc und Black in der Mitte des vorigen Jahrhunderts die latente Wärme entdeckten, ist nichts geschehen, dieß so seltsame Verhalten einer Kraft begreiflich zu machen; und doch hat man bloß aus dieser Ursache das Factum nicht in Abrede stellen können. Eben so wenig wird man, wie ich hoffe, die Unbegreiflichkeit eines gebundenen Zustandes des Lichts als eine Instanz gegen die Existenz desselben geltend machen. Die Beweise sind in beiden Fällen wohl gleich bündig. Allerdings bringt es die eigenthümliche Lage, in welcher sich die Sphäre des Lichts befindet, und welche keine eigentliche Bestimmung der Intensität erlaubt, mit sich, daß auch bei dem latenten Licht quantitative Messungen nicht möglich sind. Dafür jedoch glaube ich die Kenntniß des letzteren in einer anderen Rücksicht so entwickeln zu können, wie es mit der latenten Wärme bis jetzt nicht gelungen ist, und selbst nach den großen Ent-

deckungen Melloni's in der Wärmelehre sobald auch nicht gelingen dürfte.

In dem Aufsatz über den Prozeß des Sehens u. s. w.¹⁾ habe ich gezeigt, daß das Niederschlagen von Dämpfen ähnliche Wirkungen auf die condensirenden Körper übe, als das Licht. Es bedarf jedoch jetzt einer neuen Definition dieses Agens, weil, nachdem ich das Vorhandenseyn unsichtbarer Lichtstrahlen nachgewiesen, die Retina aufgehört hat, die entscheidende Instanz dafür abzugeben. Die allgemeinste Definition, welche ich für jetzt aufzustellen vermag, wäre diese, daß durch das Licht die Oberfläche aller Körper so modificirt werde, um die Dämpfe anders als sonst zu condensiren. Eine Platte jodirten Silbers, welche die Wirkung der Lichtstrahlen in einer Camera obscura erfahren, giebt, wenn man sie nachgehends den Quecksilberdämpfen aussetzt, ein einfaches Beispiel für diese Definition.

Man gestatte hier, wo ich genöthigt bin, für das Licht eine bestimmte Definition aufzustellen, einen vergleichenden Blick auf die Sphäre der Wärme, wodurch der Werth derselben besser zu würdigen seyn möchte. Der menschliche Organismus wird von beiden Kräften, vom Licht wie von der Wärme, afficirt, und giebt im Allgemeinen über ihr Vorhandenseyn Aufschluß. Allein so wie man sich genöthigt gesehen hat, von den subjectiven Empfindungen der Wärme zu abstrahiren, so muß man es nunmehr auch in Bezug auf das Licht. Obgleich das Auge außerordentlich empfindlicher für die letztere Kraft ist, als das Gemeingefühl für die Wärme, obgleich dasselbe sogar die relativen Grade der Brechbarkeit zu unterscheiden vermag, so entgeht ihm doch eine Gruppe von Lichtstrahlen ganz, die eine größere Brechbarkeit als die gewöhnlichen prismatischen Strahlen haben. Somit genügt das menschliche Auge der Aufgabe nicht, das Vorhandenseyn von Lichtstrahlen in einem bestimmten Falle nachzuweisen, und sogar innerhalb der Gruppe der

1) Im Heft VI. dieses Jahrgangs.

ihm zugänglichen Strahlen behauptet es Verhältnisse der Intensität, welche von der Mehrzahl anderer Körper nicht bestätigt werden, und die entweder von dem eigenthümlichen Bau der Retina, oder davon herrühren, daß diese Nervenhaut nicht unmittelbar den Lichtstrahlen ausgesetzt ist, sondern hinter brechenden Substanzen sich befindet, welche sehr wohl eine ungleiche Absorption auf Strahlen verschiedener Oscillationsdauer üben mögen.

Als man bei der Wärme von den subjectiven Empfindungen abstrahirte, war man mindestens glücklich genug, eine objective Wirkung dieser Kraft zu entdecken, welche sie auf alle Körper ziemlich einförmig ausübt; die Messung ihrer Intensität ist die unmittelbare Folge hiervon gewesen. So weit sind wir mit dem Lichte keinesweges gelangt, und von einer Messung seiner Intensität kann, wenn man es mit Strahlen verschiedener Brechbarkeit zu thun hat, für jetzt noch keine Rede seyn. Ehe man die ausdehnende Wirkung der Wärme kannte, wäre folgende Definition für diese Kraft erlaubt, wenn auch practisch nicht sehr brauchbar gewesen: Wärme sey dasjenige, welches, auf einzelne Stellen einer Oberfläche wirkend, dieselben so modificire, daß sie Dämpfe verschiedener Art anders als sonst condensiren. Diese Definition wäre richtig, nur deshalb nicht sehr brauchbar gewesen, weil es zur Natur der Wärme gehört, sich sowohl nach Außen, als innerhalb derselben Substanz, nach allen Seiten hin zu verbreiten. Wenn dagegen das Licht die Stellen einer Oberfläche afficirt hat, so sieht man von dieser Verbreitung nichts, wovon die oft wunderbare Schärfe eines Daguerre'schen Bildes den besten Beweis liefert. Somit ist in der Sphäre des Lichts die ähnliche Definition practisch brauchbarer und die Condensirung von Dämpfen ein gutes Hülfsmittel, das Vorhandenseyn einer Lichtwirkung nachzuweisen, wenn es auch nicht im Stande ist, zu einer Messung derselben zu führen. Steht hiernach dieses Reagens für das Licht, wie

auch ein anderes, später mitzutheilendes, dem Reagens für die Wärme oder dem Thermometer beträchtlich nach, so bietet dafür das erstere, wie sich später ergeben wird, Vortheile eigenthümlicher Art, die dem Instrument für die Wärme gänzlich abgehen.

Indem ich zu dem eigentlichen Gegenstande mich wende, verweise ich auf meine früheren Versuche, welche auf so mannichfache Weise den Satz feststellen, daß die Condensirung von Dämpfen denselben Zustand als die directe Einwirkung des Lichts hervorbringt. Selbst ganz specielle Effecte des Lichts, wie die Schwärzung des Silberjodids, können durch die Condensirung von Quecksilberdämpfen hervorgebracht werden, worüber ich dort mehrere Beispiele angeführt habe. Ich erinnere nur deshalb an diese Erscheinung, um hinzuzufügen, daß ich denselben Effect durch dieselben Dämpfe auch beim salpetersauren Silberoxyd, mit dessen Auflösung Papiere bestrichen worden waren, beobachtet habe, um ferner hinzuzufügen, daß diese sehr frappante Beobachtung nicht einmal neu sey, sondern bereits vor einigen Jahren gemacht worden, obgleich man darauf nicht das mindeste Gewicht gelegt hat, und zu legen auch nicht wohl veranlaßt werden konnte, da dieselbe nur in ihrem Zusammenhange mit anderen Thatsachen die wahre Bedeutung erhält. Bayard nämlich hat die Bemerkung gemacht, daß wenn man Papiere, worauf Brom- oder Chlorsilber sich befindet, aus der Camera obscura nimmt, ehe noch eine Spur des Bildes darauf zu sehen ist, und dieselben hierauf den Quecksilberdämpfen aussetzt, die Stellen, welche vom Lichte getroffen wurden, schwarz erscheinen.

Wenn der Niederschlag von Dämpfen Lichtwirkungen hervorbringt, so ist man berechtigt, hieraus auf die Existenz latenten Lichts, als zur Dampfform gehörig, zu schließen, so wie man aus dem Freiwerden von Wärme unter denselben Umständen auf einen latenten Zustand derselben geschlossen hat. Es bleibt hier vorläufig nur

noch zu zeigen, wie auch der umgekehrte Prozeß, das Verdampfen, Lichtwirkungen zur Folge habe, und dies ist in der That beim Verdampfen von Wasser, Alkohol und Aether von mir beobachtet worden. Ich habe hiezu Platten von Silber, Gold, Kupfer, Neusilber, Glas genommen; man kann aber Flüssigkeiten von jeder beliebigen Oberfläche verdampfen lassen, wenn sie nur keine bleibenden Veränderungen hervorbringen, und man außerdem die stattgefundene Lichtwirkung zu documentiren vermag. Versuche dieser Art sind übrigens, wenn sie vollkommen gelingen sollen, nie ganz leicht; denn selbst destillirtes Wasser hinterläßt auf sehr gut polirten Körpern gern Spuren, besonders wenn es in größser Menge angewandt worden ist. Doch ist es mir auf folgende Weise gelungen, unzweifelhafte Resultate zu erhalten. Man tauche eine sehr kleine Thermometerkugel in gut destillirtes Wasser und schreibe mit dem adhären- den Tropfen auf der Platte, ohne daß die Kugel berühre. Man kann es dahin bringen, daß das Wasser nur an einzelnen Stellen der Platte in concreter Form sich befinde, während es über den größten Theil nur als ein Hauch gegangen ist, der für diese Versuche ganz genügend ist. Oder man verfare so: auf irgend einen passenden Körper befestige man Streifen von Filtrirpapier und benetze sie sehr wenig mit destillirtem Wasser. Hierauf berühre man die polirte Oberfläche nur einen Moment mit diesen Streifen, welches ebenfalls genügend ist. Sollte die verdampfende Flüssigkeit trotzdem Spuren zurückgelassen haben, wie es beim Alkohol und Aether gewöhnlich der Fall ist, beim Wasser aber meistens von den pulverförmigen Substanzen herrührt, welche zum Poliren angewandt worden, so kann man diese Spuren behutsam abreiben. Gut ist es außerdem, diese Operation unter einem feuchten Tuche vorzunehmen. Nachdem nun z. B. eine Silberplatte die Wirkung des verdampfenden Wassers, Alkohols oder Aethers erfahren, setze man sie

den Dämpfen des Wassers, Quecksilbers, Jods, oder den Dämpfen der Salzsäure, des Chlor und Bromjods u. s. w. aus; in allen Fällen wird ein vollkommen deutliches Bild entstehen, durch die Wasserdämpfe in der Regel am stärksten, im Quecksilber oft erst nach längerer Einwirkung, und bei Anwendung von Joddämpfen mitunter nur schwach. Allein man hat dann nur nöthig, die jodirte Platte ins Tageslicht zu legen, um auch hier ein starkes Bild zu erhalten. Hat man von anderen Metallen als von Silber, Flüssigkeiten verdampfen lassen, so kann man mit ihnen nachgehends, wie mit dem Silber verfahren, und irgend einen der genannten Dämpfe, und sogar mehrere von ihnen nach einander, anwenden, um sich von der stattgefundenen Lichtwirkung zu überzeugen. Anführen will ich noch, daß wenn man von einem Daguerre'schen Bilde, wie es aus der Camera obscura kommt, heißes Wasser verdampfen läßt, das Bild vollkommen zerstört wird. Es rührt dieß von einem Lichtprozeß her, wie sich aus den später mitzutheilenden Sätzen ergeben wird.

Sonach ist es klar, daß die Verdampfung eben so gut Lichterscheinungen hervorbringt, als die Condensirung von Dämpfen, und ich stelle es dem Ernessen der Physiker anheim, dieß Resultat auch auf den Uebergang des festen Aggregatzustandes in den flüssigen, und umgekehrt, auszudehnen, und diese Uebergänge eben sowohl für Lichtprozesse als für Wärmeprozesse zu erachten. Ich erlaube mir, bei der Neuheit und Wichtigkeit dieser Sache, darauf aufmerksam zu machen, daß (um innerhalb des empirisch Bewiesenen stehen zu bleiben), wenn man einen Dampf von einer bestimmten Elasticität und Temperatur und irgend eine Platte, ebenfalls von einer bestimmten Temperatur hat, die Condensirung des Dampfes hierdurch allein noch nicht gegeben ist, sondern noch von den Lichtprozessen abhängt, denen die Platte ausgesetzt worden war. Dieß Sachverhältniß ist allein schon im Stande, den Antheil zu beweisen, welchen das Licht

an der Aenderung des Aggregatzustandes hat. Obgleich eine Silberplatte z. B. eine und dieselbe Temperatur überall hat, so werden doch von einzelnen, ganz bestimmten Stellen ihrer Oberfläche die Wasserdämpfe stärker oder schwächer condensirt, je nach der Art der Lichtwirkung auf diesen Stellen. ¹⁾ Dasselbe gilt für die Condensirung der Dämpfe von Quecksilber, Jod, Chlor u. s. w.; sie hängt eben so sehr von dem Licht als von der Wärme ab, und dafs ein solches Resultat allgemein gelte, geht aus der sonstigen Verschiedenheit der von mir untersuchten Dampfarten hinlänglich hervor. Während nämlich die Wasserdämpfe sich leicht an Silberplatten niederschlagen, verdampfen sie eben so rasch wieder, und zeigen also keine Adhäsion oder eine sehr geringe. Die Quecksilberdämpfe zeigen condensirt eine dauernde Adhäsion, da die Daguerre'schen Bilder sich mit der Zeit nicht wahrnehmbar verändern. Allein das ist bei ihnen merkwürdig, dafs sie sich mit der Substanz des Silbers, so wie auch mit der des Goldes und sogar des Zinks, wie es scheint, nicht verbinden, während das Quecksilber in flüssiger Form eine so grofse Verwandtschaft zu diesen Substanzen hat. Der Joddampf endlich verbindet sich mit dem Silber chemisch. Trotzdem also, dafs diese Dämpfe sich anderweitig so sehr verschieden zeigen, stimmen sie doch darin überein, dafs ihre Condensirung durch die Wirkung des Lichts so gut bedingt ist, als durch die Wärme. Ja aus den Daguerre'schen Bildern allein hätte man diels wichtige Resultat schon ableiten können, wenn die richtige Einsicht in den Prozeß, der sie entstehen läfst, früher vorgelegen hätte.

Ich wende mich nunmehr zu der interessanteren Frage

- 1) Wegen der stärkeren und schwächeren Condensirung verweise ich auf meinen früheren Aufsatz, Seite 214, wo ich die Quecksilberdämpfe in dieser Beziehung näher untersucht habe. Die Wasserdämpfe unterscheiden sich hierin von den Quecksilberdämpfen nicht, und kehren bei höherer Spannung die Bilder eben so leicht um.

bei dem latenten Licht, nämlich zur Bestimmung der *Farbe* desselben. Diese Bestimmung ist eben so wichtig, als sie schwierig ist, und sie ist mir nach vielen Anstrengungen erst bei einigen Dampfarten, allein da auch mit hinlänglicher Sicherheit, gelungen. Wichtig ist diese Untersuchung schon deshalb, weil man sonst leicht in den Fall kommen könnte, gegen den so richtigen Satz, daß die Condensirung von Dämpfen, wie das Licht wirke, Thatsachen anzuführen, als Einwendungen anzuführen, während dieselben, aus dem Gesichtspunkte betrachtet, daß die verschiedenen Dampfarten im Allgemeinen verschieden farbiges Licht gebunden enthalten, gerade die auffallendsten Bestätigungen desselben abgeben.

Als ich zuerst den Lichteffect bei dem Niederschlag der Dämpfe fand, beschäftigte mich die Untersuchung, in wiefern bei ihnen etwas der Farbe Analoges vorkomme, anhaltend und ohne allen Erfolg. Ich glaubte damals, daß vielleicht der verschiedene Grad der Elasticität der Wirkung der verschiedenen Farben des Spectrums entsprechen möchte; allein diese Meinung wurde widerlegt, als sich der Satz fand, daß es keine Wirkung von Quecksilberdämpfen höherer Spannung gebe, welche nicht auch durch dieselben Dämpfe niederer Spannung erreichbar sey, vorausgesetzt, daß sie dann um so länger wirkten. Somit lag bei den Quecksilberdämpfen in der Skale ihrer Elasticitäten nichts, welches sich mit den verschiedenen Farben hätte vergleichen lassen. Dieser Dampfart etwas Besonderes in dieser Beziehung zuzuschreiben, wäre gar nicht motivirt gewesen; viel wahrscheinlicher war es bei allen Dampfarten vorauszusetzen, daß die Dauer der Wirkung die höhere Elasticität ersetzen werde. Nur solche Dämpfe, wie die des Wassers, konnten davon eine scheinbare Ausnahme machen, in sofern sie auf den Platten nicht zu bleiben pflegen, sondern wieder verdampfen, und dadurch Gelegenheit zu einem doppelten Lichtprozeß geben. Die in Rede stehende Frage blieb sonach

unbeantwortet, bis ich zur Einsicht über die Wirkung der Condensation von Dämpfen, als hervorgehend aus dem Licht, das in der Dampfform gebunden war, gelangte. Nunmehr konnte kein Zweifel mehr obwalten, daß jede Dampfart eine bestimmte Art von Licht gebunden haben würde, entweder Strahlen einer einfachen Farbe, oder von mehreren solcher, aber in einem bestimmten Verhältniß zusammengesetzt.

Nachdem die Aufgabe somit gegeben war, überzeuete ich mich jedoch bald, daß dasjenige, was wir bis jetzt über die Wirkung der verschiedenen Farben des Spectrums wissen, nicht ausreiche, die latente Farbe nur einer einzigen Dampfart mit Sicherheit anzugeben. Und zwar sind die bisherigen Kenntnisse nicht deshalb ungenügend, weil zu wenige Stoffe in ihrem Verhalten gegen das Licht untersucht worden; ich glaube im Gegentheil, man hat noch hinlänglich an der einen Substanz, dem Jodsilber, zu studiren, und ich kenne bis jetzt nur eine Frage, die ich nachher anführen werde, deren Beantwortung durch das Silberjodid allein nicht möglich erscheint, und von Substanzen anderer Art erwartet werden muß. Ich werde es daher bei dem Jodsilber hauptsächlich bewenden lassen, und betrachte die Lösung der folgenden Aufgabe als die Bedingung jedes weiteren erheblichen Fortschritts in dieser neuen Sphäre, namentlich was die Bestimmung der latenten Farbe anbetrifft. Die Aufgabe ist diese:

Es hat eine Lichtwirkung auf Silberjodid stattgefunden, mag sie nun äußerlich schon wahrnehmbar seyn oder nicht, man soll finden, durch welche Farbe diese Wirkung hervorgebracht worden ist.

Es ist mir nicht gelungen, diese Aufgabe zu erschöpfen, allein ich glaube einige nicht unwichtige Schritte zu ihrer Lösung gethan zu haben, die bereits zu bemerkenswerthen Resultaten führen.

Nach der Darstellung in meinem Aufsatze über den

Prozess des Sehens, gestaltete sich der Einfluss der verschieden brechbaren Strahlen auf das Jodsilber in der Art, dass die violetten und blauen Strahlen eine Wirkung anfangen und bis zur Schwärzung des Jodids fortführen konnten; dies ist das beim Chlorsilber seit Scheele bekannte Factum. E. Becquerel hatte die Entdeckung hinzugefügt, dass die rothen Strahlen zwar keine Wirkung anfangen, allein die angefangene kräftig fortsetzen könnten, ebenfalls bis zur Schwärzung. Endlich hatte ich beobachtet, dass die gelben und grünen Strahlen das geschwärzte Jodid wiederum in den Zustand farbigen Jodids zurückversetzten. Somit schienen die Farbengruppen blau, roth, gelb, wie ich sie der Kürze halber nennen werde, qualitative Unterschiede in ihrer Wirkung auf Jodsilber zu zeigen, und zwar auf die seltsame Weise, dass sich die Wirkung mit der Brechung (oder bestimmter gesprochen mit der Oscillationsdauer) nicht zusammenstellen liess. Denn die Wirkung wurde angefangen von den Strahlen grösster Brechbarkeit, fortgesetzt durch die Strahlen kleinster, und noch weiter fortgeführt durch diejenigen mittlerer Brechbarkeit. Das schien mir bei näherer Betrachtung sehr unglaublich, und ich werde unnehr auch zeigen, dass diese Art von Auffassung ganz irrthümlich ist.

Das wahre Verhalten ist dieses: *Die Strahlen jeder Brechbarkeit wirken auf das Jodsilber ganz gleich* und es giebt kein positives Resultat, welches nicht durch Strahlen aller Art zu erreichen wäre. *Der einzig reelle Unterschied besteht darin, dass eine und dieselbe Wirkung verschiedene Zeiten verlangt, damit sie von den verschieden farbigen Strahlen hervorgebracht werde*, und zwar so, dass wenn die Wirkung auf irgend eine Art gemessen, als Function der Zeit dargestellt wird, diese Function für die verschiedenen Farben sehr verschiedene Formen haben wird.

Zum Beweise dieses Satzes werde ich zuerst anfüh-

ren, daß durch farbige Gläser aller Art das Silberjodid geschwärzt werden kann. Bei den violetten, blauen, grünen, gelben und orangenen wird hiertüber gar kein Bedenken obwalten; ich habe deren in großer Anzahl zu untersuchen Gelegenheit gehabt und in der Sonne operirend niemals lange auf ihre Wirkung zu warten brauchen. Nur wegen der rothen Gläser könnte man ungewiß seyn; ich besitze dergleichen, bei welchen ich beobachtet zu haben glaubte, daß sie das Silberjodid in seiner ursprünglichen Färbung erhielten und also keine Wirkung anzufangen vermöchten. Das jedoch fand sich nunmehr bei näherer Untersuchung als herrührend von der Art, wie ich früher den Versuch angestellt, indem ich nämlich auf jodirte Silberplatten ein gleichmäßig gefärbtes rothes Glas gelegt hatte. Unter solchen Umständen ist es schwer, die langsame Wirkung dieser Gläser zu erkennen. Allein man bringe irgend eine Zeichnung auf solche Gläser an, indem man einzelne Stellen undurchsichtig macht, und man wird dann wahrnehmen, daß die rothe Farbe so gut eine Wirkung anzufangen vermöge, als die übrigen Farben, wenn auch nicht so rasch. Meinem Freunde Dulk ging es mit solchen Versuchen, welche er früher angestellt, ähnlich wie mir; er glaubte von einer dunkelrothen Glocke, daß unter ihr keine Schwärzung des Chlorsilbers, selbst nicht nach Tagen, vor sich gehe. Als ich jedoch unter diese Glocke eine jodirte Platte hinter einem Schirm anbrachte, war nach einigen Stunden schon das vollständige Bild seiner Ausschnitte zu sehen.

Also theilen alle Farben mit dem Blau die Eigenschaft, eine Wirkung anzufangen und bis zur Schwärzung fortzuführen, nur bedürfen sie dazu einer sehr verschiedenen Zeit. Bei dieser Gelegenheit muß ich mir jedoch eine kleine Digression erlauben, die einer Täuschung entgegenarbeiten soll, in die man wohl gerathen kann. Man sagt, ein blaues oder violettes Glas lasse

wenig Lichtstrahlen durch und wirke auf das Jodsilber kräftig, während ein gelbes, rothes u. s. w. viele Lichtstrahlen hindurchlasse und schwach wirke. So aber glaube ich, darf man sich nach dem jetzigen Standpunkte der Sache nicht mehr ausdrücken; es hiefse dem Urtheil des Auges mehr Gewicht beilegen, als dasselbe verdient. Das weiß man zuletzt wohl, dafs unsere Retina von Gelb, Orange am stärksten afficirt wird, so dafs, wenn ihm das prismatische Spectrum zur Beurtheilung dargeboten wird, es diese Farben für die hellsten erklärt. Wäre die Retina eine Substanz, wie das Jodsilber, oder wäre sie frei den Lichtstrahlen ausgesetzt, so würde ihr Urtheil anders lauten; unter denselben Umständen würde ihr dann das Violett oder die von Ritter entdeckten dunklen Strahlen die hellsten seyn, d. h. es würden dann diejenigen Strahlen auf sie den stärksten Eindruck hervorbringen, welche sie bei der wirklichen Beschaffenheit nur schwach oder gar nicht wahrnimmt. So wie die Retina und verschiedene Verbindungen des Silbers, so verhält es sich auch mit anderen Körpern, welche bis jetzt der Lichtwirkung ausgesetzt worden; immer sind es Strahlen einer gewissen Oscillationsdauer, die am wirksamsten befunden worden. Diefs lehrt, wie mir scheint, dafs diese Körper im Grunde alle nicht geeignet sind, die relativen Intensitäten von Licht verschiedener Farbe mit einander zu vergleichen, diese Körper so wenig als die Retina; und daher kann der Aussage der letzteren, ein violettes Glas lasse wenig Strahlen hindurch und ein gelbes viele, keine Gültigkeit an und für sich zugeschrieben werden. Hiervon abgesehen, finden wir die Strahlen verschiedener Brechbarkeit, mit Bezug auf die Schwärzung des Silberjodids, allerdings in Bezug auf die Zeit verschieden, deren sie dazu bedürfen, allein auch nur hierin verschieden. Und nunmehr sieht man ein, dafs dieser Effect sich der Oscillationsdauer anschliesst, so dafs man sagen kann, je gröfser diese Dauer für eine Gattung von Strah-

len, desto längere Zeit werden dieselben brauchen, eine Wirkung auf das Jodid anzufangen, und bis zur Schwärzung desselben fortzuführen.

Ich komme nunmehr zu der besonderen Wirkung, welche die rothen Strahlen haben sollen, eine angefangene Wirkung weiter fortführen zu können. Schon in dem Aufsatz über den Prozeß des Sehens habe ich Zweifel gegen die eigenthümliche Wirkung dieser Gattung von Strahlen erhoben, ja ich habe sogar die hauptsächlichste Thatsache schon mitgetheilt, durch welche eine solche Ansicht widerlegt wird; nur habe ich die Wichtigkeit dieser Thatsache, im Drange so vieler anderen, nicht hinlänglich hervorgehoben. Allerdings, wenn man mit den gewöhnlichen Strahlen des Sonnen- oder Tageslichts operirt, also z. B. ein Daguerre'sches Bild hervorbringen will, dann werden die rothen Strahlen sich als kräftig fortsetzende bewähren; denn hier ist die Wirkung angefangen von den blauen, violetten und den Ritter'schen dunklen Strahlen. Nun aber habe ich eine andere Gattung Lichtstrahlen entdeckt und beschrieben, diejenigen, die jeder Körper, wie es scheint ohne Ausnahme, aussendet, weil jeder ein selbstleuchtender ist, Strahlen, welche sich dadurch kund geben, daß zwei einander hinlänglich genäherte Körper sich auf einander abbilden, obgleich alles ausgeschlossen ist, was die Retina Licht nennen würde. Ich nenne sie die *unsichtbaren Lichtstrahlen*, zum Unterschiede von den dunklen Ritter'schen an dem violetten Ende des Spectrums; ich könnte sie auch die brechbarsten Strahlen nennen, denn es wird sich zeigen, daß ihre Brechbarkeit größer sey, als die der gewöhnlichen Lichtstrahlen. Sie fehlen übrigens, wie ich beweisen werde, dem Tageslicht und der Sonne, und sind schon deshalb mit jenen dunklen Strahlen nicht zu verwechseln. Wenn nunmehr das unsichtbare Licht eine Wirkung auf Jodsilber angefangen hat, dann werden die violetten oder blauen Strahlen dieselbe fortführende Kraft

zeigen, als die rothen sie haben, wenn das sichtbare Licht gewirkt hat. Man lege auf eine jodirte Silberplatte Körper irgend welcher Art, entweder berührend, oder in einiger, nicht grosser Entfernung davon, damit noch möglicherweise, wegen der Ausbreitung der Lichtstrahlen, ein Bild entstehen könne. Man erhalte die Körper in dieser Lage so kurze Zeit, dass sie noch keine sichtbare Veränderung des Jodids, also noch kein äusserlich wahrnehmbares Bild hervorbrachten. Legt man jetzt die jodirte Platte unter einem blauen, ja sogar unter einem violetten Glase in das Sonnen- oder Tageslicht, so wird sehr rasch das Bild in allen seinen Details entstehen, während die rothen und gelben Strahlen in diesem Falle bei der anhaltendsten Wirkung nur Spuren des Bildes erscheinen lassen. Das ist es, was ich bereits in meinem früheren Aufsatze angegeben hatte und woraus folgt, dass sich die blauen Strahlen bei dem unsichtbaren Licht, wie die rothen bei dem sichtbaren, in Bezug auf die Fortführung verhalten. Von den zahlreichen Versuchen, die ich hierüber angestellt, und welche alle dasselbe Resultat ergeben haben, werde ich hier nur einen anführen, weil ich doch bei der latenten Farbe der Dämpfe auf diesen Gegenstand zurückkommen muss, und ihn überhaupt in einer Art zu erledigen hoffe, dass man mir die ermüdende Aufzählung gleichlautender Versuche erlassen wird. Ich jodirte eine Silberplatte und legte eine gravirte Messingplatte, eine eben solche Silberplatte und einen geschnittenen Stein darauf, während des kurzen Zeitraums von nur zwei Minuten, und in der sogenannten Finsterniss. Es war nachher natürlich nicht das Mindeste auf der Platte zu sehen; allein unter dem blauen Glase in der schwachen Sonne erschienen die Bilder schon nach wenigen Minuten, und zwar diejenigen der metallischen Körper mit allem Detail. Somit hatten die unsichtbaren Lichtstrahlen schon in zwei Minuten vollständige Bilder hervorgebracht. Unter gelben und rothen

Gläsern wäre nach dieser kurzen Einwirkung wahrscheinlich gar kein Bild zum Vorschein gekommen; denn Strahlen dieser Farben bringen überhaupt nur nach langer Einwirkung Bilder der unsichtbaren Lichtstrahlen zur Wahrnehmung, und dann auch nur Spuren derselben.

Allgemeiner ausgesprochen, würde das so eben Entwickelte folgender Art lauten: Wenn Strahlen irgend einer Brechbarkeit N eine Wirkung angefangen haben, so können Strahlen von einer Brechbarkeit $N - n$ diese Wirkung fortsetzen, wo n einen bestimmten Werth hat. Wählt man es kleiner, liegen also die Strahlen, welche die Wirkung fortführen sollen, denjenigen Strahlen zu nahe, welche dieselbe anfangen, dann wird kein Bild entstehen. Ist n umgekehrt zu groß, dann wird das Fortführen ebenfalls gering und für den Versuch beinahe Null seyn. Somit fiel auch dasjenige, was man fortführende Kraft, wiewohl nicht ganz passend, nennt, mit dem Brechungsindex zusammen. Ich wiederhole übrigens, daß wenn ich von Brechung, Brechungsindex u. s. w. spreche, ich mich damit nur dem Sprachgebrauche zu accomodiren wünsche; eigentlich wäre die Oscillationsdauer dafür zu setzen, welches inzwischen in sofern doch wenig nützen würde, als man die Function jener Dauer, von welcher die Wirkung des Lichts auf die Körper abhängt, nicht kennt.

Nimmt man noch den Satz hinzu, dessen Beweis in Rede steht, daß nämlich die Dauer der Wirkung einer gewissen Gattung von Strahlen ein Aequivalent für ihre geringere Brechbarkeit sey, so daß also z. B. eine anhaltendere Wirkung gelben Lichts dasselbe bewirkt, als eine kurze Wirkung von violetten Strahlen, so wird man alle Erscheinungen der sogenannten Fortführung verstehen. Wenn man eine jodirte Silberplatte kurze Zeit den gewöhnlichen Lichtstrahlen in einer Camera obscura aussetzt, dann sind nachgehends allein die rothen Strahlen im Stande, ein sichtbares Bild hervorzubringen; die gelben und grünen Strahlen werden es unfehlbar nicht her-

vortreten lassen. Haben die sichtbaren Strahlen länger gewirkt, dann könnte man sich also die Sache so vorstellen, als wenn Strahlen von einer größeren Brechbarkeit, als selbst die violetten oder die dunklen an der Gränze des Spectrums liegend, die Wirkung angefangen hätten; dann werden gelbe und sogar grüne Strahlen das angefangene Bild fortsetzen und sichtbar machen. Beweise hierfür durch Thatsachen kann ich übergehen, da sie in meinem früheren Aufsatz bereits enthalten sind. Wenn nun ferner die unsichtbaren Lichtstrahlen ein Bild angefangen und nur kurze Zeit gewirkt haben, so werden die blauen und sogar noch die grünen Strahlen eine fortwirkende Kraft zeigen, die violetten aber nicht. Haben sie längere Zeit gewirkt, dann werden die violetten Strahlen dasselbe vermögen u. s. w.

Um das Voranstehende, welches practisch so wichtig ist, vielleicht übersichtlicher vorzustellen, werde ich einzelnen Strahlen bestimmte Brechungsverhältnisse beilegen, nämlich den

	unsichtbaren	blauen
das Verhältniß	$N(1-n)$	$N(1-2n)$
	gelben	rothen
	$N(1-3n)$	$N(1-4n)$

Wirken nun die blauen Strahlen *kurze Zeit*, so führen die rothen die Wirkung fort, d. h. Strahlen, die sich in dem Brechungsverhältnisse von $2nN$ unterscheiden. Wirken die unsichtbaren Strahlen *kurze Zeit*, so setzen die blauen, mit derselben Differenz von $2nN$, die Wirkung fort. Haben die blauen Strahlen *lange Zeit* gewirkt, so kann man es ansehen, als wenn Strahlen einer noch größeren Brechbarkeit, also z. B. die unsichtbaren Strahlen mit dem Brechungsindex $N(1-n)$ gewirkt hätten, und dann setzen die gelben Strahlen die Wirkung fort u. s. w. Man wird auf diese Exemplification keinen anderen Werth legen, als damit beabsichtigt wird, nämlich den Zusammenhang der Oscillationsdauer mit

mit der Fortführung und die Einerleiheit der Wirkung aller Strahlen in dieser Beziehung zu erläutern.

Ich wende mich nunmehr zu der eigenthümlichen Wirkung, welche die gelben und grünen Strahlen haben sollen, das geschwärzte Silberjodid wiederum in farbiges zu verwandeln¹⁾, worüber in dem Aufsätze über den Prozeß des Sehens vielfältige Beweise angeführt worden sind. Die zweckmäfsigste Art, Versuche hierüber anzustellen, ist die, dafs man in der Camera obscura ein negatives Bild entstehen läfst, wo also die hellen Parthieen des Objects dunkel erscheinen, und dafs man hierauf ein solches Bild unter einem gelben oder grünen Glase in die Sonne oder ins Tageslicht legt. Es wird dann ein positives Bild, indem das schwarze Jodid entfärbt, und das noch nicht afficirte geschwärzt wird. So ist der Versuch von Gaudin angestellt worden (*Comptes rendus u. s. w. Juin 1841*). Ich werde nunmehr zeigen, dafs diese seltsame Eigenschaft nicht den gelben oder grünen Strahlen allein zukomme, sondern allen übrigen eben so gut, und dafs auch hierin zwischen den verschiedenen Farben nur ein Unterschied, mit Bezug auf die Zeit, beobachtet wird. Man lege eine jodirte Silberplatte in demjenigen Stadium, in welchem sie den Quecksilberdämpfen ausgesetzt zu werden pflegt, unter einem rothen Glase in die Sonne oder ins Tageslicht, so wird ein negatives Bild entstehen. Bringt man dasselbe in seinen ersten Stadien unter ein gelbes Glas, so wird es positiv, unter grüne und blaue Gläser gelegt, wird es nicht po-

- 1) Zu bemerken ist hierbei, dafs ich mit der Bezeichnung „farbiges Silberjodid“ blofs die Erscheinung ausspreche, und über die chemische Natur dieses, durch fortgesetzte Wirkung des Lichts erhaltenen Stoffs eine Meinung weder äufsern will noch kann. Es läfst sich übrigens beweisen, dafs derselbe Zustand, in welchem sich das Jodsilber in diesem Stadium befindet, physikalisch genommen, auch auf einfachen Körpern, wie Silber, Eisen u. s. w. durch eine anhaltende Wirkung des Lichts zu erreichen ist, nur wird dieser Gegenstand später eine ausführlichere Behandlung verdienen.

sitiv. Ist das negative Bild jedoch weiter vorgerückt, d. h., hat man es längere Zeit unter dem rothen Glase erhalten, dann werden auch die grünen Strahlen es nachgehends positiv machen, und dann endlich sogar die blauen und violetten. Dieses Resultat ist so interessant, daß ich darüber einen oder den anderen Versuch von den gemachten mittheilen werde. Eine jodirte Silberplatte wurde 3 Minuten in der Camera obscura gelassen und hierauf unter ein röthlich-gelbes Glas gelegt. Es entstand zuerst ein negatives Bild, welches später in ein positives überging. Als das letztere eben im Entstehen begriffen war, wurde es unter ein violettes Glas gebracht und entwickelte sich nunmehr sehr stark. Ferner wurde an einem mäßig hellen Tage eine jodirte Silberplatte 11 Stunden in der Camera obscura gelassen; es zeigte sich nachher ein schönes negatives Bild, indem die hellen Parthieen grünlich, die dunklen röthlich erschienen. Als die Platte unter ein dunkelblaues Glas gelegt wurde, war nach einer halben Stunde schon ein starkes positives Bild zu sehen, welches sich nun in vielen Tagen nicht weiter veränderte.

Man übersieht nunmehr die Art, wie die verschiedenfarbigen Strahlen auf das Jodsilber wirken; sie alle schwärzen es und verwandeln es dann wieder in farbiges Jodid. Nur werden diese beiden Prozesse sehr verschiedene Zeit erfordern, je nach der Brechbarkeit der Strahlen. Hierüber läßt sich noch näher Folgendes angeben. Man denke sich den Grad der Färbung des Silberjodids durch die Ordinaten einer Curve ausgedrückt, während die Abscissen die Zeit vorstellen, so wird es mit diesen Curven so stehen. Bei den blauen, violetten und den Ritter'schen dunklen Strahlen wird die Curve verhältnißmäßig sehr rasch steigen und das Maximum erreichen, welches dasjenige bedeutet, was man gewöhnlich Schwärzung nennt. Von diesem Punkte aus wird die Curve sich sehr allmählig der Abscissenaxe wieder

nähern. Für die gelben und rothen Strahlen wird die Curve einen entgegengesetzten Verlauf haben; anfangs langsam und allmählig sich dem Maximum zuwendend, wird sie nachher steil herabgehen und sich rasch der Abscissenaxe nähern. Was die unsichtbaren Lichtstrahlen anbetrifft, so lehren die Versuche, daß die Curve, welche ihre Wirkung darstellt, anfangs rasch steigt, aber doch so bald das Maximum nicht erreicht, als dieß bei den violetten Strahlen der Fall ist; denn obgleich sie eine Schwärzung hervorbringen, wie ich dieß schon im Nachtrage zu dem früheren Aufsatz angeführt, und nachgehends oft bestätigt habe, so geschieht dieß doch erst nach längerer Zeit. Freilich giebt es kein Mittel, die Intensität dieser unsichtbaren Strahlen zu messen und mit der violetten Strahlen zu vergleichen; inzwischen haben doch meine Versuche gelehrt, daß die ersteren sehr rasch, z. B. in zwei Minuten, eine Wirkung auf das Jodid anzufangen vermögen. Wenn violette oder blaue Strahlen so rasch eine Wirkung angefangen hätten, so wäre ihnen die Schwärzung früher gelungen. Von dem Maximum aus fehlen mir Versuche, den weiteren Verlauf der Curve für die unsichtbaren Lichtstrahlen charakterisiren zu können.

Ich muß bei dieser Gelegenheit einen Irrthum berichtigen, zu dem mein früherer Aufsatz Veranlassung geben kann. Als ich dort die Wirkung der gelben und grünen Strahlen beschrieb, erwähnte ich, daß man dieselben Phänomene auch durch das Tageslicht und die freie Sonne erreichen könne. Dieß ist richtig; allein bei der damaligen Ansicht über die Wirkung der drei Farbengruppen mußte ich annehmen, daß diese Art der Einwirkung von Sonnen- und Tageslicht durch den Antheil gelber und grüner Strahlen, welche darin enthalten sind, bedingt sey, und dieß ist nicht richtig. So eben ist bewiesen worden, daß die violetten und blauen Strahlen das geschwärzte Jodsilber zu entfärben vermögen, wie die gelben und grünen, und ich kann nunmehr hinzufü-

gen, dafs wenn unzerlegtes Licht diese Wirkung äufsert, man dieselbe gröfstentheils dem Antheil blauer oder violetter Strahlen zuschreiben mufs. In denjenigen Fällen nämlich, wo die blauen Strahlen ein negatives Bild nicht umkehren, weil es noch in einem zu frühen Stadium sich befindet, kehrt auch das Tages- oder Sonnenlicht dasselbe nicht um. Somit wirkt hierbei das unzerlegte Licht, wie das violette oder blaue, und leider ist diese Thatsache allgemein. Nach so mannigfachen Versuchen, wie ich sie angestellt, ist mir keine Erscheinung bekannt, welche beim Silberjodid die Wirkung des unzerlegten Lichts von der des violetten, blauen Lichts, oder der der Ritter'schen dunklen Strahlen gehörig unterschiede. Diefs ist eben der Umstand, dessen ich oben erwähnte und der es wahrscheinlich nöthig machen wird, aufser dem Jodsilber noch andere Stoffe in ihrem Verhalten gegen verschiedenfarbiges Licht zu untersuchen. Wie fatal dieser Umstand sey, wird man nachher bei der Bestimmung der latenten Farbe der Wasserdämpfe sehen.

Nimmt man nun den Satz von der Einerleiheit der Wirkung aller Farben auf das Jodsilber als bewiesen an, so scheint er die Lösung der eigentlichen Aufgabe, um welche es sich handelt, nämlich aus einer stattgefundenen Wirkung des Lichts dessen relative Brechbarkeit zu erkennen, eher unmöglich zu machen, als zu fördern. Denn wenn die Condensirung von Quecksilberdämpfen z. B. eine Lichtwirkung hervorgebracht hat, so würde es sonach nicht angehen, die Farbe des latenten Lichts dieser Dampfart zu bestimmen, weil alle Farben denselben Effect hervorzubringen vermögen, und sich nur durch Intensitätsverhältnisse unterscheiden, wofür wir jedes Maaßes entbehren. Dem würde also seyn, und wir würden der Untersuchung über das latente Licht in ihrem wichtigsten Theile verlustig gehen, wenn es mir nicht glücklich wäre, bei der auf einander folgenden Wirkung zweier Arten von verschiedentlich brechbaren Strahlen

eine Eigenthümlichkeit zu entdecken, wodurch die Bestimmung der latenten Farbe der Dämpfe innerhalb ziemlich enger Gränzen bereits möglich ist, und überhaupt jene allgemeinere Aufgabe, die uns beschäftigt, der Lösung entgegengeführt wird. Ich werde diese Eigenthümlichkeit das *Nivelliren* nennen; die darauf Bezug habenden Thatsachen liefern ein für jetzt rein empirisches, allein, man gestatte den Ausdruck, fast unschätzbares Mittel, verschiedene Farben in ihrer Wirkung auf das Silberjodid zu unterscheiden. Die theoretische Betrachtung dieser Eigenthümlichkeit gehört, wie mir scheint, zu einem anderen Gebiete interessanter Thatsachen, die ich bei einer späteren Gelegenheit zusammenzustellen hoffe.

Mit dem Nivelliren hat es folgende Bewandtnis: Man bringe eine jodirte Silberplatte in die Camera obscura und lasse sie darin, bis das Bild in jenes Stadium getreten ist, welches das Daguerre'sche heißen kann. Man sieht dann bekanntlich keine Spur des Bildes auf der Platte, obgleich es vorhanden ist; wie das die Quecksilberdämpfe lehren. Legt man eine solche Platte hierauf ins Tages- oder Sonnenlicht, so entsteht auffallenderweise kein Bild, die Platte wird vielmehr gleichmäßig geschwärzt. In solchem Falle werde ich sagen, daß das unzerlegte Licht das Bild nivellirt habe, denn es liefs keinen Unterschied zwischen den afficirten und nicht afficirten Stellen aufkommen. Das Frappante dieser Erscheinung steigert sich noch, wenn man die Platte etwas länger in der Camera obscura verweilen läßt, so daß schon ein deutliches (negatives) Bild entsteht. Auch dieses wird unter denselben Umständen nivellirt, und nur dann, wenn das negative Bild in höhere Stadien getreten ist, wird es weder vom unzerlegten Licht, noch von irgend einer Farbe desselben nivellirt, sondern erhält sich und geht später in ein positives über, wie das vorhin beschrieben worden ist. Dieses Nivelliren der Bilder durch unzerlegtes Licht rührt nicht von der gleichzeitigen Wirkung der ver-

schiedenfarbigen Strahlen, aus denen es besteht, her; denn das violette und blaue Licht, ja zum Theil sogar das grüne, vermag ganz dasselbe. Namentlich die beiden ersten nivelliren unfehlbar jedes Bild innerhalb des Daguerre'schen Stadiums, ja sie nivelliren ein schon vorhandenes negatives Bild, wenn es noch nicht weit entwickelt ist, und zwar eben so gut, als das Tages- oder Sonnenlicht.

Wenn man die so eben mitgetheilte Thatsache im Sinne des über die Wirkung der einzelnen Farben aufgestellten Satzes ausbeutet, so gelangt man zu folgenden, der Wirklichkeit vollkommen adäquaten Vorstellungen über das Nivelliren. Wenn die gewöhnlichen Strahlen in einer Camera obscura sehr kurze Zeit auf das Silberjodid gewirkt haben, dann werden die Strahlen jeder Brechbarkeit das Bild nivelliren, welches immer als vorhanden vorausgesetzt werden muß, obgleich das Mittel fehlt, es wahrnehmbar zu machen. Haben die Strahlen länger gewirkt, dann werden alle Farben, mit Ausnahme der rothen, das Bild nivelliren, und zwar, weil die Strahlen dieser Farbe sich mit Bezug auf die Brechbarkeit hinreichend von den blauen Strahlen unterscheiden, welche das Bild angefangen haben. Bleibt die Platte noch länger in der Camera obscura, so kann man sich, dem Früheren zufolge, denken, es sey dasselbe durch Strahlen einer noch größeren Brechbarkeit, als die blauen, violetten oder dunkelen des Spectrums hervorgebracht, und nunmehr wird eine gleichmäßige Bestrahlung von gelbem Licht das Bild nicht mehr nivelliren u. s. w. Endlich, wenn die Platte viele Stunden, ja unter Umständen einige Tage, in der Camera obscura verweilt hat, dann werden auch die blauen und violetten Strahlen das vorhandene Bild nicht mehr zu nivelliren vermögen, wie das schon gezeigt worden ist.

Jetzt wollen wir diese Betrachtung auf die unsichtbaren Strahlen ausdehnen, die sich schon vorhin als Strah-

len größter Brechbarkeit ausgewiesen haben. Sie werden auch hier diesen Charakter bewähren, und so wird das Nivelliren für jetzt das Mittel abgeben, die relative Brechbarkeit in Fällen zu bestimmen, wo die Methoden, die bei den gewöhnlichen Lichtstrahlen gebraucht werden, nicht anwendbar sind. Da die brechbarsten Strahlen des Spectrums jedes Bild innerhalb des Daguerreschen Stadiums nivelliren, so werden die unsichtbaren Strahlen es nicht minder bewirken. Dieß zu beweisen, liefs ich eine Anzahl jodirter Silberplatten die richtige Zeit in der Camera obscura, so dafs sie nachher in den Quecksilberdämpfen Bilder der Gegend mit vielem Detail gegeben haben würden. Ich legte diese Platten hierauf über reines Silber, Gold, Kupfer, Spiegelmetall, jodirtes Silber, Porzellan, entweder so, dafs eine Berührung (welche jedoch nur immer stellenweise war) stattfand, oder dafs die Berührung durch dazwischen gebrachte Glimmerstreifen verhindert wurde. Als die Platten längere Zeit im Finstern gelegen hatten, waren ihre Bilder meistens vollständig nivellirt, zuweilen erschien noch eine Spur derselben in den Quecksilberdämpfen, aber dann nur an einzelnen Stellen der Platte. Die unsichtbaren Strahlen hatten hier also Bilder der sichtbaren Strahlen nivellirt; sie vermögen dasselbe bei Bildern, welche mit ihrer Hülfe entstanden sind, vorausgesetzt, dafs dieselben sich noch in einem der früheren Stadien befinden. Auf eine jodirte Silberplatte wurden Körper aus Silber, Gold, Eisen und Horn gelegt, und eine Stunde darauf erhalten, so dafs die Silberplatte das Bild derselben besafs. Nachdem jedoch eine Silber- und Eisenplatte mehrere Stunden darauf gelegen hatte, waren die Bilder nivellirt und konnten durch kein Mittel sichtbar gemacht werden. Ist jedoch das Bild, welches die unsichtbaren Strahlen gezeichnet haben, schon mehr entwickelt, dann kann es durch sie selbst nicht mehr nivellirt werden, wovon ich mich mehrfach überzeugt habe.

Was nun die sichtbaren Lichtstrahlen anbetrifft, so vermögen sie niemals ein Bild zu nivelliren, welches von unsichtbarem Licht herrührt, und hierin erweist sich das letztere, evident genug, als aus Strahlen bestehend, deren Brechbarkeit gröfser ist, als die gewöhnlichen prismatischen sie haben. Beweise hierfür mitzuthellen, wäre sehr überflüssig; denn dem Umstande, dafs die Bilder, welche von unsichtbaren Strahlen herrühren, von keinen sichtbaren zerstört werden, habe ich es, wie sich nunmehr herausstellt, zu verdanken, dafs ich die gleiche Wirkung des Lichts auf alle Körper und die Verallgemeinerung der Daguerre'schen Entdeckung auf Dämpfe aller Art gefunden habe.

Wie man sieht, giebt das Nivelliren durch Strahlen verschiedener Brechbarkeit ein so sehr erwünschtes Mittel die Gruppe der unsichtbaren Strahlen von den gewöhnlichen zu unterscheiden, und es ist gar nicht mehr nöthig, Versuche mit den Strahlen der ersteren Art in sogenannten finsternen Räumen und des Nachts anzustellen, um möglichen Bedenken vorzubeugen. Die beiden Arten von Strahlen unterscheiden sich so leicht, dafs ich an die Beantwortung der Frage gehen konnte, ob im Sonnen- oder Tageslichte Strahlen von der Brechbarkeit der unsichtbaren vorhanden seyen oder nicht. In der Camera obscura sind sie nicht vorhanden, in sofern jedes Bild innerhalb des Daguerre'schen Stadiums, und sogar noch darüber hinaus, von blauem und violettem Licht nivellirt wird. Inzwischen konnte diefs möglicherweise daher rühren, dafs die Substanz der Linse diese unsichtbaren Strahlen (die man nicht mit den dunklen Ritter'schen Strahlen verwechseln darf) absorbire. Es war also nöthig, mit freier Sonne zu operiren, und zu dem Ende brachte ich über einer jodirten Silberplatte, und hinlänglich davon entfernt, einen ausgeschnittenen Schirm an, und hielt die Platte 1 oder 2 Secunden in die Sonne. Wurde sie nunmehr ohne Schirm unter ei-

nem blauen Glase in die Sonne gelegt, so entstand kein Bild. Um dieses negative Resultat auf eine positive Weise zu begründen, wurde die Platte hinter dem Schirm 3 Secunden, und während der Sonnenfinsterniß am 8. Juli, 14 Secunden der freien Sonne ausgesetzt, so daß nachher ein deutliches Bild der Ausschnitte zu sehen war. Als die Platte hierauf in die Sonne unter einem blauen Glase gelegt wurde, war das Bild nach kurzer Zeit nivellirt und völlig verschwunden. Unter rothen, gelben und grünen Gläsern entwickelten sich Bilder derselben Art vielmehr deutlicher. Somit ist es bewiesen, daß unter den verschiedenen Strahlen der Sonne die unsichtbaren Lichtstrahlen nicht enthalten seyen. Sie sind es eben so wenig im Tageslicht, wovon ich mich durch Versuche derselben Art hinlänglich überzeugt habe.

Wenn die Lichtstrahlen, welche jeder Körper als selbstleuchtender aussendet, der Sonne fehlen, so kann dieß daher rühren, daß sie bei ihrem Durchgang durch die Atmosphäre absorbirt werden. Allein es sind auch andere Ansichten hierüber, geschöpft aus den Bewegungserscheinungen elastischer Körper, möglich, welche anzuführen hier nicht am Orte wäre, schon deshalb, weil Versuche, die ich zur vorläufigen Begründung der einen oder anderen Ansicht angestellt habe, bis jetzt noch kein Resultat geliefert haben.

Nach dem vorher Entwickelten ist es nunmehr möglich, die latente Farbe einiger Dämpfe zu bestimmen, und so wende ich mich in dieser Beziehung zuerst zu dem Quecksilberdampf. Das latente Licht desselben ist nicht blau oder violett; denn diese Farben nivelliren die Bilder innerhalb des Daguerre'schen Stadiums, während die Quecksilberdämpfe es gerade hervortreten lassen. Man kann sagen, es sei zum Glück für die Daguerreotypie, daß dieser Dampf kein blaues u. s. w. Licht habe; sie wäre mit den sichtbaren Lichtstrahlen in dieser Art nicht möglich. Es versteht sich nach dem Obigen von selbst,

dafs der in Rede stehende Dampf auch kein weisses Licht gebunden habe. Auch rothes Licht kann er im latenten Zustande nicht besitzen; denn wenn man eine jodirte Silberplatte kurze Zeit in der Camera obscura läfst, so erhält man durch die Quecksilberdämpfe kein Bild, obgleich es unter rothen Gläsern sehr gut hervortreten würde. Von den mehrfachen Versuchen, welche ich hierüber anstellte, will ich nur anführen, dafs ich an einem Tage, an welchem die richtige Zeit zur Hervorbringung eines guten Daguerre'schen Bildes 10 Minuten betrug, die Silberplatte $\frac{1}{2}$, 1 Minute in der Camera obscura liefs, und nachher unter dem rothen Glase ein vollständiges (negatives) Bild erhielt. Ich liefs nun die Platte 1, 2, 3 Minuten der Lichtwirkung in der Camera obscura ausgesetzt, und brachte sie dann in die Quecksilberdämpfe; allein diese erzeugten kein Bild. Eine solche Platte blieb drei Tage über Quecksilber, welches zu verschiedenen Malen bis 60° R. und mehr erhitzt wurde; der Erfolg jedoch war eine gleichmäfsige Schicht condensirter Quecksilberdämpfe und keine Spur eines Bildes. Zu sehr verschiedenen Zeiten, und als ich die Rolle der Dämpfe im Allgemeinen schon kennen gelernt hatte, war ich von diesem Resultat vielfacher Versuche frappirt; jetzt freilich wird bei Berücksichtigung der latenten Farbe dieser Dämpfe erhellen, dafs der Erfolg kein anderer hatte seyn können. Um in dieser Beziehung noch einmal auf die Daguerreotypie zurückzukommen, mufs man es bedauern, dafs die latente Farbe des Quecksilberdampfes die rothe nicht ist; sie würde ihre Bilder nach einer sehr kurzen Einwirkung des Lichts und wahrscheinlich in einem weniger grauen Ton liefern.

Die Farbe des latenten Lichts der Quecksilberdämpfe ist gelb; alle mir bekannten Phänomene sind hiermit in Uebereinstimmung. In dem Stadium, in welchem die gelben Strahlen das Bild auf Silberjodid nicht mehr zu nivelliren vermögen, lassen es auch die Queck-

silberdämpfe hervortreten; in den früheren Stadien nivelliren die gelben Strahlen und auch die Quecksilberdämpfe Bilder, welche die gewöhnlichen Lichtstrahlen hervorbrachten. Die Schwärzung, welche gelbes Licht so leicht hervorruft, gelingt den Quecksilberdämpfen nicht minder, ja es scheint, als wenn der gewöhnliche graue oder bräunliche Ton Daguerre'scher Bilder, namentlich wenn sie viel Detail zeigen, von einer theilweisen Schwärzung des Jodids durch den Quecksilberdampf herühre. So wie das gelbe Licht am leichtesten das negative Bild, wie man es aus einer Camera obscura erhält, in ein positives umwandelt, so kehren auch die Quecksilberdämpfe bei fortgesetzter Einwirkung, oder bei einer etwas höheren Spannung das gewöhnliche Bild leicht um, wie ich dies in meinem früheren Aufsätze S. 215 bereits gezeigt habe. Das gelbe Licht bewirkt die Umkehrung, indem es das noch nicht afficirte Jodid schwärzt, und das schon geschwärzte wieder entfärbt. Der Quecksilberdampf wirkt ähnlich auf die noch nicht afficirten Stellen, welche also die Schattenpartieen des richtigen Bildes darstellen; er fängt daselbst die Wirkung an, wird auf diesen Stellen demzufolge condensirt und kehrt das Ansehen des Bildes um. Das letztere erhält sich dann, wovon ich mich in neuerer Zeit überzeugt habe, Tage lang über Quecksilber, welches, so oft man will, erwärmt wird. Hiernach wäre die von mir in dem früheren Aufsätze S. 219 ausgesprochene Meinung, nach welcher das Quecksilber sich bei fortgesetzter Einwirkung der Dämpfe von den Stellen entferne, welche es anfangs getroffen, zu modificiren.

Wenn gelbes Licht ein negatives Bild umkehrt, so tritt ein Moment ein, wo kein Bild auf der Platte unterschieden werden kann, worauf es dann später positiv wird. Entzieht man die Platte in diesem Augenblicke der Einwirkung des gelben Lichts, und setzt sie den Quecksilberdämpfen aus, so erzeugen auch diese ein po-

sitives Bild, welches von dem, unter dem gelben Glase erzeugten nicht zu unterscheiden ist. Die Quantität Quecksilberdampfs, welche sich bei der einen Art des Versuchs auf der Platte niederschlägt, ist zu unbedeutend, beide Bilder verschieden erscheinen zu lassen.

Auch das Verhalten des Quecksilberdampfes gegen Lichtwirkungen, welche von den unsichtbaren Strahlen ausgehen, ist eben so charakteristisch, als es beweisend für seine latente Farbe ist. Er zerstört niemals ein Bild, welches diese Strahlen hervorbrachten, allein er erzeugt es sehr oft erst bei anhaltender Einwirkung, wie ich dieß schon S. 214 des früheren Aufsatzes angegeben; nur dann, wenn die unsichtbaren Strahlen lange gewirkt haben, entsteht ihr Bild im Quecksilberdampfe rasch. Der eigentliche Grund hiervon konnte mir damals nicht einleuchten; jetzt hat dieß keine Schwierigkeit, denn mit dem gelben Lichte ist es eben so beschaffen. Es nivellirt kein Bild, welches unsichtbare Lichtstrahlen auf dem Jodsilber hervorgerufen haben; allein es dauert eine lange Zeit, selbst in der Sonne, ehe ein Bild in den früheren Stadien zum Vorschein kommt. Und auch dann sieht man in der Regel nur Spuren des Bildes, wie ich dieß S. 209 schon angegeben, wahrscheinlich, weil gelbe wie rothe Gläser viele Wärmestrahlen durchlassen, wodurch das Jodid verändert, und der Versuch gestört wird.

Was nunmehr den *Joddampf* anbetrifft, so ist die Farbe seines latenten Lichtes *blau* oder *violett*. Denn dieser Dampf nivellirt unfehlbar jedes Bild innerhalb des Daguerre'schen Stadiums, ja er nivellirt sogar ein ziemlich entwickeltes negatives Bild. Also haben diese Dämpfe weder rothes, gelbes noch grünes Licht latent, und sie verhalten sich wie blaue oder violette Gläser. Erst dann, wenn das negative Bild sehr weit vorgerückt ist, wie in einem Falle, wo ich die jodirte Platte 10 Stunden in der Camera obscura liefs, nivellirt der Joddampf dasselbe auch bei der anhaltendsten Wirkung nicht. Trotz der

mannichfachen Farben, welche er dann hervorruft, ist das Bild noch immer kenntlich.

Während die Dämpfe des Jod die Bilder der gewöhnlichen Lichtstrahlen leicht und vollständig nivelliren; lassen sie Bilder von unsichtbaren Lichtstrahlen so gut hervortreten, als blaue oder violette Gläser, und sind zu diesem Behufe sehr brauchbar. Auf eine jodirte Silberplatte legte ich eine gravierte Messingplatte, einen eisernen Körper, ein Silberplättchen und einen Ring von schwarzem Horn während mehrerer Stunden. Die Platte zeigte nachher nichts; allein in die Joddämpfe gebracht, bis das gelbe Jodid eine blaue Farbe angenommen, war das Abbild der genannten Körper gut sichtbar, und entwickelte sich vollends unter einem blauen Glase mit allem Detail. Andere Beweise ähnlicher Art enthält bereits mein früherer Aufsatz.

Wenn man die Natur der Joddämpfe in Erwägung zieht, so kommt man zu dem Schluss, dass das Jodiren der Silberplatten nicht unter allen Umständen die Empfindlichkeit derselben steigern werde. Allerdings, wenn man es mit den gewöhnlichen Lichtstrahlen, etwa in einer Camera obscura zu thun hat; dann ist es sehr nöthig, das Silber vorher zu jodiren, wobei es der Wirkung des frei werdenden blauen oder violetten Lichts ausgesetzt wird. Allein dieselbe Operation kann nichts nützen, wenn man mit unsichtbarem Licht operirt; hier muß es so gleichgültig seyn, ob man die Platte vorher jodire, als es bei den gewöhnlichen Experimenten gleichgültig seyn würde, eine jodirte Silberplatte, ehe sie in die Camera obscura gebracht wird, einer Bestrahlung von gelbem oder rothem Licht auszusetzen. Es mag freilich sonderbar klingen, wenn auf eine reine Silberplatte zuerst das Licht und dann das Jod wirken soll, um ein wahrnehmbares Bild zu erhalten; allein die Vermuthung geht aus der Natur der unsichtbaren Strahlen und aus der des Joddampfes hervor, und die Experimente bestätigen sie.

Auf eine reine Silberplatte wurden Körper aus Messing, Silber, Horn, Glas u. s. w. gelegt, nur während zwei Minuten. Als hierauf die Platte in die Joddämpfe gebracht wurde, war das Abbild der Körper schon sichtbar, wie wohl schwach; unter dem blauen Glase oder im Tageslicht wurden die Bilder stärker, und zeigten viel Detail. Aehnliche Versuche habe ich oft anzustellen Gelegenheit gehabt, und mich überzeugt, daß das Silberjodid gegen das reine Silber, mit Bezug auf unsichtbare Strahlen, keinen Vortheil größerer Empfindlichkeit gewähre. Der einzige Umstand, daß sich diese Platten am leichtesten unmittelbar nach dem Poliren, mit einer gleichmäßigen Schicht Jodid überziehen, kann die vorhergehende Jodirung wünschenswerther erscheinen lassen.

Da sich dieß so verhält, so bin ich im Stande, eine eigenthümliche Schwierigkeit zu heben, auf welche ich gestossen war, und zugleich, falls es dessen noch bedürfen sollte, einen neuen Beweis zu liefern, wie unzureichend diese Art von Versuchen zu einer *Messung* von Lichtintensitäten ist. Als ich nämlich die Wirkung des gewöhnlichen Lichts auf reines Silber, Kupfer und Glas untersuchte, war ich genöthigt, Sonnenlicht, und zwar während 1 oder 2 Stunden anzuwenden, um dann durch Quecksilber-, Wasser- oder Joddampf Bilder zu erhalten. Würde ich Silberjodid genommen haben, so wäre $\frac{1}{4}$ Secunde hinreichend gewesen, damit die Quecksilberdämpfe die Wirkung der Sonne offenbarten. Das reine Silber stand somit dem Jodsilber an Empfindlichkeit ganz unverhältnißmäßig nach, und dieß konnte man sich gefallen lassen. Allein so war es in anderen Versuchen nicht; bei denjenigen, deren Erfolg ich in meinem früheren Aufsatze von einer Berührung ableiten zu müssen glaubte, hatte ich Bilder auf reinem Silber in 10, und später, wie ich schon anführte, sogar in 2 Minuten erhalten. Hier erwies sich also das reine Silber, und so auch andere Körper, als sehr empfindlich, und dem Jodsilber keinesweges

nachstehend. Dieser Widerspruch löst sich nunmehr, und zwar auf eine Weise, die vermuthen läßt, daß es überhaupt mit der Empfindlichkeit der verschiedenen Substanzen gegen das Licht einfacher sich verhalten werde, als man bisher hätte meinen sollen. Man wird es nämlich so ansehen können, daß die brechbarsten Strahlen oder diejenigen, deren Oscillationsdauer die geringste ist, zugleich die intensivsten, mit Bezug auf die in Rede stehenden Effecte, namentlich am geeignetsten seyen, eine Wirkung anzufangen. Dehnt man diese Annahme auch auf die unsichtbaren Lichtstrahlen mit ihrer größeren Brechbarkeit aus, so ist es nun natürlich, daß diese Strahlen auf die reinen Metalle, Glas u. s. w. leicht wirken werden, auf welche die sichtbaren Strahlen sich so wenig intensiv erweisen. Diese letzteren verhalten sich zu den ersteren, wenn es sich um eine Wirkung auf reines Silber z. B. handelt, nicht anders, als rothe oder gelbe Strahlen zu den blauen, wenn man sie auf Jodsilber prüft. Daher muß das gewöhnliche Licht in starker Intensität und selbst dann noch anhaltend angewandt werden, wenn seine Wirkung durch die Dämpfe angezeigt werden soll. Läßt man das Silber aber jodiren, so hat das violette oder blaue latente Licht dieses Dampfes auf die Substanz eingewirkt, und dann ist es mindestens abzusehen, wie dieselbe nunmehr gegen die sichtbaren Lichtstrahlen empfindlicher habe werden können. Diese Ansicht weiter zu verfolgen, ist mir bis jetzt bei dem Mangel an Versuchen mit anderen jodirten Metallen nicht möglich, und so kehre ich zur latenten Farbe der Dämpfe zurück.

Was diejenige des *Chlor*, *Brom*, *Chlor- und Bromjods* betrifft, so ist sie von der des Jod, wenn überhaupt, dann doch sehr wenig verschieden. Diese Dämpfe zeigen im Allgemeinen dieselben Eigenschaften, als das Jod, und wenn die Brechbarkeit ihres latenten Lichts verschieden ist, so kann es sich dabei nur um Unterschiede

handeln, welche sich für jetzt der Untersuchung noch entziehen.

Eben so wie die Joddämpfe verhalten sich in allen mir bekannten Erscheinungen die *Wasserdämpfe*; wo die ersteren ein Bild nivelliren, da thun es auch die letzteren, wo die ersteren ein Bild hervorbringen, da vermögen es auch die letzteren. Jedes Bild innerhalb des Daguerre'schen Stadiums wird von den Wasserdämpfen nivellirt, und wenn dasselbe, nachdem es aus der Camera obscura genommen worden, einige Male behaucht, oder den Dämpfen erwärmten Wassers ausgesetzt wird, so ist es so vollkommen zerstört, dafs es in den Quecksilberdämpfen nicht mehr zum Vorschein kommt. Wenn dagegen die unsichtbaren Lichtstrahlen ein Bild, auf welcher Substanz man wolle, hervorgebracht haben, dann nivelliren es die Wasserdämpfe nicht; sie lassen es umgekehrt hervortreten, ja wenn es anfangs schwach seyn sollte, so macht ein öfteres Behauchen das Bild deutlicher.

Man nehme also jodirte Silberplatten, welche ein äußerlich noch nicht zu erkennendes Bild empfangen haben. Entstand das Bild in der Camera obscura und überhaupt durch gewöhnliche Lichtstrahlen, so tritt es in den Dämpfen von Jod, Wasser und unter dem blauen Glase nicht allein nicht hervor, sondern es wird nivellirt und zerstört. Entstand das Bild dagegen von unsichtbaren Lichtstrahlen, dann tritt es gerade durch die Dämpfe von Jod, Wasser und unter dem blauen Glase hervor.

Wenn man aus dieser Gleichheit der Wirkung von Jod, Wasserdampf und blauem oder violetterm Glase schliessen wollte, dafs auch die Wasserdämpfe blaues oder violettes Licht gebunden enthielten und bei der Condensirung frei lassen, so mufs ich zu bedenken geben,

1) dafs ich bis jetzt keinen Unterschied zwischen blauem und unzerlegtem (weissen) Licht gefunden;

2) dafs die Untersuchung so weit noch nicht gediehen sey,

sey, um ferner einen Unterschied zwischen Strahlen von nahe gleicher Brechbarkeit, also zwischen blauem, violettem, und dunklem Licht (welches ich wiederum bitten muß, nicht mit dem unsichtbaren Lichte zu verwechseln) anzugeben. Bei der Wichtigkeit des Wasserdampfes mag ich die Untersuchung seiner latenten Farbe nicht für abgeschlossener erscheinen lassen, als dieß für jetzt möglich ist, und ich muß mich einstweilen begnügen, ermittelt zu haben, daß diese latente Farbe bestimmt nicht grün, gelb, orange oder roth ist, daß dieselbe aber doch zu den gewöhnlichen prismatischen Farben zu gehören scheine, da ich niemals den Wasserdampf ein Bild der unsichtbaren Lichtstrahlen habe nivelliren sehen.

Ich werde diesen Aufsatz mit einem Beispiele beschließen, welches zeigen soll, wie etwas complicirte Phänomene sich einfach aus der Kenntniß der latenten Farbe von Dampfarten erklären lassen; das Beispiel hat zugleich für die practische Ausführung der Versuche dieser Sphäre eine ziemlich beträchtliche Wichtigkeit. Wenn man unsichtbares Licht auf reines Kupfer, und zwar verhältnißmäßig kurze Zeit wirken läßt, so wird man in Quecksilberdampf von der gewöhnlichen Spannung erst nach einigen Stunden das Bild erhalten. Nimmt man die Platte früher heraus, so sieht man oft keine Spur eines Bildes. Jetzt bringe man aber die Platte in die Joddämpfe und man wird schon nach einigen Secunden das vollständig deutliche Bild in allem Detail erhalten. Diese Methode zu operiren, hatte ich zufällig gefunden und in meinem früheren Aufsätze empfohlen, ohne daß ich damals den Grund hätte angeben können, welcher die vorläufige Anwendung von Quecksilberdampf vortheilhaft macht, obgleich dieser Dampf häufig kein Bild hervortreten läßt. Nunmehr sieht man denselben aus der gelben latenten Farbe des Dampfes ohne Schwierigkeit ein. Offenbar verhält sich gelbes Licht zu dem unsichtbaren, besonders wenn dieses eine gewisse Zeit gewirkt hat, wie ro-

thes Licht zu dem violetten oder dunklen, und eine Kupferplatte, welche von den unsichtbaren Strahlen einen Eindruck empfangen hat, erst den Quecksilberdämpfen, dann dem Jod aussetzen, heisst ungefähr so viel, und ist eben so motivirt, als eine jodirte Silberplatte, welche eine gewisse Zeit in der Camera obscura gewesen, erst der gleichmäßigen Bestrahlung von rothem und dann von gelbem oder grünem Lichte aussetzen. Nachdem auf diese Weise der Grund für das Verfahren gefunden worden, war es vorher zu sehen, daß dasselbe überall vortheilhaft seyn werde, und so hat es eine Reihe von Versuchen bestätigt, in welcher ich unsichtbare Strahlen auf Gold, reines Silber, Neusilber, Messing, Eisen, Stahl, Zink, ja sogar auf gewöhnlich lakirtes Blech wirken liefs. Bei dem reinen Silber erst das Licht, dann Quecksilber und endlich Joddampf wirken zu lassen, ist die vollständigste Umkehrung des Verfahrens von Daguerre, und darin begründet, daß man es mit Licht von einer größeren Oscillationsgeschwindigkeit zu thun hat.

Königsberg, im Juli 1842.

II. *Zusammenhang zwischen Elasticität und Verdampfung.*

Herr Rowell zu Oxford hing an Seidenfäden zwei flache Schalen von $8\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser über einem im täglichen Gebrauch stehenden Ofen auf, goß in jede acht Unzen Wasser, und setzte die eine durch einen dünnen Kupferdraht in leitende Verbindung mit dem Boden. Nach 25 Stunden betrug die verdampfte Wassermenge für die isolirte Schale 2 Unzen 279 Grains, für die nicht isolirte 3 Unzen 144 Gr., also 345 Gr. mehr. (*Annals, of Phil. S. III. Vol. XX. p. 45.*)

III. *Beobachtungen über einige elektrolysirende Wirkungen der einfachen Kette; von C. F. Schoenbein.*

Es ist eine bekannte Sache, daß die kräftigste einfache Kette nur ein sehr schwaches chemisches Zersetzungsvermögen äußert, wenn dieselbe durch reines Wasser geschlossen wird und man sich hierbei des Platins oder des Goldes als Elektroden bedient. Selbst dadurch, daß man das Leitungsvermögen des Wassers durch Zusatz von etwas Schwefelsäure oder Salpetersäure vermehrt, kann keine merkliche Zerlegung des erwähnten Elektrolyten bewerkstelligt werden, obwohl der polare Zustand, den die Gold- oder Platinelektroden annehmen, den Beweis liefert, daß unter diesen Umständen eine Wasserzersetzung stattfindet. Meines Wissens hat der sinnreiche Grove zuerst¹⁾ auf den wichtigen Umstand aufmerksam gemacht, daß die Anwesenheit von freiem Sauerstoff oder Wasserstoff in dem Wasser der Zersetzungszone oder Kette einen merklichen Einfluß auf die Stärke des Stromes der Vorrichtung ausübt, oder was dasselbe sagen will, die Elektrolyse des Wassers befördert. Edmund Becquerel wies später durch eine Reihe von Versuchen nach, daß auch noch andere Materien, dem Wasser der Zersetzungszone beigemischt, die Zerlegung dieser Flüssigkeit begünstigen, daß namentlich Chlor und Brom diese Wirkung ausüben, überhaupt aber ein solches Vermögen alle die Substanzen zeigen, welche eine starke Affinität entweder zum Sauerstoff oder zum Wasserstoff des Wassers haben.

- 1) Schon vor Grove hat Faraday sehr schöne Beobachtungen gemacht über den Einfluß, den die chemische Beschaffenheit der in der Zersetzungszone befindlichen Stoffe auf die elektrolysirende Kraft der Kette ausübt. Schönbein.

Da diese Thatsachen in einer unmittelbaren Beziehung zu stehen scheinen zu der Theorie über die Quelle der Volta'schen Elektricität und geeignet seyn möchten, ein neues Licht zu werfen auf den Zusammenhang, welcher zwischen chemischen und elektrischen Thätigkeiten stattfindet, so habe ich geglaubt Etwas zur Schlichtung des immer noch fortdauernden Streites über die Ursache der hydroelektrischen Ströme dadurch beitragen zu können, dafs ich den Kreis der erwähnten Thatsachen erweiterte und die Bedingungen genauer, als bisher geschehen, ermittelte, unter welchen die elektrolysirenden Wirkungen der einfachen Kette vermehrt werden.

Ob es meinen Bemühungen gelungen ist, diesen Zweck zu erreichen, diels wird am besten der Inhalt der nachstehenden Arbeit zeigen, und will ich dem Urtheile der unpartheiischen Männer der Wissenschaft zu unterscheiden überlassen.

Ehe ich zur Beschreibung meiner Versuche übergehe, will ich einmal für allemal bemerken, dafs die Kette, welche ich zur Anstellung derselben gebraucht, aus Gufs Eisen und Zink bestand, ersteres Metall in concentrirte Salpetersäure, letzteres in verdünnte Schwefelsäure tauchte, und beide Flüssigkeiten durch eine poröse Thonzelle von einander getrennt waren. Die Gröfse der elektromotorischen Kraft dieser Vorrichtung war so, dafs der Anker eines Elektromagneten, durch dessen Spirale der Strom der Kette ging, mit einem Gewichte von dreihundert Pfunden belastet werden konnte, ohne dafs der Anker von dem Hufeisen hierdurch abgerissen worden wäre.

Die von mir mit diesem Apparate angestellten Versuche und erhaltenen Resultate waren folgende:

1) Zwei Platinstreifen wurden auf die bekannte (elektrochemische) Weise mit Bleihyperoxyd oder Silberhyperoxyd überzogen und auf das Sorgfältigste mit reinem Wasser abgspült. Liefs ich nun dieselben als Elektroden der fraglichen Kette in reines Wasser ein-

tauchen, so trat an der positiven Elektrode eine sehr merkliche Entwicklung von Sauerstoffgas ein. Wurde das Wasser mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, so fiel die Gasentwicklung an der positiven Elektrode noch viel lebhafter aus und dauerte dieselbe so lange an, bis jede Spur des Hyperoxydes an der negativen Elektrode verschwunden war. Mit dem Verschwinden des letzten Theilchens jener Substanz hörte auch die wahrnehmbare Zersetzung des Wassers auf. Es ist kaum nöthig anzuführen, daß die Elektrolyse dieser Flüssigkeit ganz unmerklich ausfällt, wenn reine Platinelektroden in das reine oder gesäuerte Wasser eintauchen, oder wenn nur die positive Elektrode eine Hülle von Hyperoxyd hat. Ob beide Platinelektroden mit Hyperoxyd überzogen waren, oder nur die negative allein, schien auf die Lebhaftigkeit der Wasserzersetzung keinen merklichen Einfluß auszuüben.

2) Wurden Streifen von Kupfer, Eisen, Palladium Blei etc. erst bis zum Anlaufen erhitzt, dann als negative Elektrode in reines oder schwach (mit Schwefelsäure oder Salpetersäure) gesäuertes Wasser eingeführt und als positive Elektrode Gold oder Platin gebraucht, so fand an letzterer eine sichtliche Entwicklung von Sauerstoffgas statt, die auch wieder nur so lange dauerte, bis die Oxydhülle der negativen Elektrode gänzlich reducirt war.

3) Wurden Platinstreifen mit leicht reducibaren Metalloxyden, z. B. mit denen des Kupfers, des Zinnes, des Bleies überzogen und als negative Elektrode der Kette in schwach gesäuertes Wasser eingeführt, so erhielt ich ein Resultat, ganz übereinstimmend mit dem vorhergehenden.

4) Tauchte ich zwei Platinstreifen in eine starke Auflösung von Chromsäure oder chromsaurem Kali, oder in concentrirte Schwefelsäure, oder in starke Salpetersäure ein, und ließ ich dann dieselben in reinem oder schwach gesäuertem Wasser als Elektroden der Kette

functioniren; so fand an der positiven Electrode eine ziemlich lebhafte Sauerstoffgasentwicklung statt, die jedoch nur kurze Zeit andauerte, d. h. auch nur so lange, als an der negativen Elektrode noch etwas von den vorhin genannten Substanzen haftete. Das gleiche Resultat wurde erhalten, wenn man nur die negative Elektrode in Chromsäure, Salzsäure etc. eintauchte. Benetzte ich dagegen mit den erwähnten Säuren die positive Elektrode, nicht aber auch die negative, so war die Wasserzersetzung eben so unmerklich, als hätten die reinen Platinbleche in dies Wasser eingetaucht. Hüllen von schwefelsaurem Kupferoxyd, salpetersaurem Silberoxyd, um die negative Platinelektrode gezogen, wirkten ähnlich den Schichten von Chromsäure, Salpetersäure etc.

5) Tauchen Platin- oder Goldstreifen als Elektroden der Kette in concentrirte Salpetersäure ein, so findet eine lebhafte und stetige Sauerstoffgasentwicklung an der positiven Elektrode statt, und wird die Säure an dem negativen Streifen rasch in salpetrichte Säure umgewandelt. Wird aber die Salpetersäure mit so viel Wasser verdünnt, daß man ein Gemisch erhält, aus welchem der Strom einer Säule die beiden Elemente des Wassers entwickelt, verdünnt man nämlich die besagte Säure bis zu dem Grade, bei welchem der an der negativen Elektrode durch den Strom ausgeschiedene Wasserstoff nicht mehr von der Säure verschluckt wird, so vermag der Strom der Kette das Wasser auch nicht mehr auf eine wahrnehmbare Weise zu zerlegen. In einer so verdünnten Säure kann aber der unter 4) enthaltenen Angabe zufolge die Sauerstoffgasentwicklung an der positiven Elektrode wieder veranlaßt werden dadurch, daß man die negative Elektrode mit concentrirter Salpetersäure benetzt.

In concentrirter Schwefelsäure, oder in einer wässrigen Lösungen von Chromsäure, chromsaurem Kali, mangansaurem Kali, schwefelsaurem Kupferoxyd, salpetersau-

rem Blei- oder Silberoxyd, findet ebenfalls eine merkliche und stetige Sauerstoffgasentwicklung an der positiven Elektrode statt, wenn Platin- oder Goldbleche als Elektroden in die genannten Flüssigkeiten eintauchen.

6) Wird gut leitende Kohle als negative Elektrode gebraucht, Gold- oder Platinblech als positive, und ist die Zersetzungsflüssigkeit reines oder gesäuertes Wasser, so findet eine merkliche Entwicklung von Sauerstoff an der positiven Elektrode statt. Dient die Kohle als positive Elektrode, Gold oder Platin als negative, so bemerkt man an letzterer eine ziemlich lebhaftere Entbindung von Wasserstoffgas.

7) Haben frisch geglühte Platinbleche einige Zeit in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas sich befunden, und läßt man dieselben dann als Elektroden in reines oder schwach gesäuertes Wasser treten, so tritt an der negativen Elektrode auf einige Augenblick eine Wasserstoffgasentbindung ein, die etwas merklicher ist als diejenige, welche man mit gewöhnlichen Platinblechen erhält. Das gleiche Resultat wird gewonnen, wenn man nur die positive Elektrode in Wasserstoffgas getaucht hat.

8) Macht man Platinschwamm oder auch Platinblech, nachdem der eine oder das andere einige Zeit als negative Elektrode in gesäuertem Wasser gedient hat, zur positiven Elektrode unserer Kette, so findet an der negativen Elektrode eine noch lebhaftere Wasserstoffgasentwicklung statt, als diese unter den bei 7) angegebenen Umständen der Fall ist.

9) Wird Platinschwamm oder Platinblech, nachdem sie einige Zeit in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas sich befunden oder besser als positive Elektroden in gesäuertem Wasser gedient haben, als negative Elektrode gebraucht, so entwickelt sich an der positiven Elektrode merklich mehr Sauerstoff, als sich davon entbinden würde, wäre diese Elektrode gewöhnliches Platin.

10) Hält man Gold- oder Platinbleche für einige Au-

genblicke in Chlor- oder Bromgas, und läßt man diese Streifen dann in gesäuertem Wasser als Elektroden der Kette functioniren, so findet eine viel lebhaftere Sauerstoffgasentwicklung an der positiven Elektrode statt, als die ist, welche man bei Anwendung der gewöhnlichen Bleche dieser Metalle erhält. Natürlich dauert unter diesen Umständen die Entbindung des Sauerstoffes nur sehr kurze Zeit; auch bedarf es kaum der Erwähnung, daß man das gleiche Resultat erhält, wenn nur die negative Elektrode mit Chlor oder Brom in Berührung gesetzt worden ist.

11) Tauchen gewöhnliche Gold- oder Platinstreifen als Elektroden der Kette in schwach gesäuertes Chlor- oder Bromwasser ein, so findet an der positiven Elektrode eine stetige und ziemlich lebhafte Sauerstoffgasentwicklung statt. Diese Gasentbindung ist selbst dann schon sehr merklich, wenn das Chlor- oder Bromwasser auch keinen Zusatz von Säure erhalten hat.

12) Bedient man sich des reinen oder schwach gesäuerten Wassers als Zersetzungsflüssigkeit, und führt man in die letztere Gold- oder Platinstreifen ein, die man vorher in gewöhnliche Salzsäure getaucht hatte, so findet für einige Augenblicke eine lebhafte Wasserstoffgasentwicklung an der negativen Elektrode statt.

13) Wird gewöhnliche Salzsäure als Zersetzungsflüssigkeit gebraucht und werden Gold- oder Platinstreifen als Elektroden der Kette in diese Säure eingeführt, so tritt eine stetige und sehr lebhafte Wasserstoffgasentwicklung an der negativen Elektrode ein, während das Gold oder das Platin der positiven Elektrode rasch in der Zersetzungsflüssigkeit sich auflöst.

14) Wird entweder reines oder schwach (durch Schwefelsäure) gesäuertes Wasser als Zersetzungsflüssigkeit in Anwendung gebracht, und läßt man als Elektroden der Kette Streifen von amalgamirtem Zink oder von Kupfer, oder von irgend einem leicht oxydirbaren Metalle in diese Flüssigkeit treten, so findet an der ne-

gativen Elektrode eine Wasserstoffgasentwicklung statt, welche um so lebhafter ausfällt, je oxydirbarer das Metall der Elektroden ist. Bestehen die Elektroden aus Eisen, so treten ganz eigenthümliche Erscheinungen ein, welche in der nachfolgenden Abhandlung umständlicher besprochen werden sollen.

Aus allen voranstehenden Angaben, denen ich noch viele ähnliche beifügen könnte, erhellt deutlich, daß die in der Zersetzungszone befindlichen Materien einen unterschiedenen Einfluß auf die chemische Wirksamkeit der Kette, oder was auf das Gleiche hinauskommt, auf die Stärke des Stroms der Kette ausüben. Untersuchen wir diesen Einfluß näher, so zeigt es sich, daß derselbe einzig und allein bedingt wird und abhängig ist von der chemischen Natur der in der Zersetzungszone anwesenden Substanzen.

Ist die Zersetzungsflüssigkeit z. B. Wasser, und tauchen in dasselbe Gold- oder Platinelektroden ein, so vermag unter diesen Umständen der Strom der Kette keine wahrnehmbare Elektrolyse des Wassers zu bewerkstelligen. Umgeben wir aber die negative Elektrode mit einem Stoffe, welcher zu dem Wasserstoffe eine große chemische Verwandtschaft besitzt, so wird das Wasser merklich zerlegt, wie der an der positiven Elektrode sich entbindende Sauerstoff beweist.

Der Sauerstoff des Blei- oder Silberhyperoxydes, der Sauerstoff der Salpetersäure, der Chromsäure, der Magansäure, der concentrirten Schwefelsäure; der Sauerstoff der leicht reducirbaren Metalloxyde, der an der negativen Platinelektrode haftende freie Sauerstoff, das Chlor und das Brom, alle diese Körper sind mit einer großen Verwandtschaft zum Wasserstoff des Wassers begabt und es ist eben die Anwesenheit dieser Materien in dem Wasser, oder vielmehr an der negativen Elektrode, welche die Elektrolyse dieser Flüssigkeit begünstigt oder eigentlich verursacht.

Schlagen wir ein umgekehrtes Verfahren ein, d. h.

umgeben wir die positive Elektrode mit einem Körper, der zum Sauerstoffe des Wassers eine große Affinität besitzt, so wird auch hiedurch die Elektrolyse des Wassers befördert. Ist also die positive Platinelektrode mit einer Hülle von Wasserstoff umzogen, oder ist das Metall dieser Elektrode selbst eine leicht oxydirbare Substanz, so tritt, wie wir gesehen haben, eine lebhafte Wasserstoffentwicklung an der negativen Elektrode ein.

Wie sehr das Stromresultat der Kette oder die Elektrolyse des Wassers von den Verwandtschaftsverhältnissen der Stoffe abhängig ist, die sich in der Zersetzungszelle befinden, zeigen auf die schönste Weise die unter 5) angeführten Thatsachen. Es ist bekannt, daß Wasserstoff im nascirenden Zustande der Salpetersäure dargeboten, letztere zu salpetrichter Säure reducirt, vorausgesetzt, die Salpetersäure besitze einen gewissen Concentrationsgrad. Verdünnt man dieselbe mit einer hinreichenden Menge Wassers, so wirkt der nascirende Wasserstoff nicht mehr merklich auf diese Säure ein. Dieses Verhalten zeigt sich bekanntermaassen am deutlichsten, wenn man den Strom einer Säule das eine Mal durch concentrirte, das andere Mal durch verdünnte Schwefelsäure gehen läßt. Im ersteren Falle entwickelt sich kein Wasserstoff an der negativen Elektrode; im letzteren Falle entbinden sich Wasserstoff und Sauerstoff in den bekannten Raumesverhältnissen. Befindet sich nun concentrirte Salpetersäure in der Zersetzungszelle unserer Kette und tauchen Gold- oder Platinelektroden in diese Flüssigkeit ein, so ist unter diesen Umständen die negative Elektrode fortdauernd mit einer Materie umgeben, welche eine starke Verwandtschaft gegen den Wasserstoff ausübt; woher es nun eben auch kommt, daß unter solchen Verhältnissen der Strom der Kette das Wasser lebhaft zersetzt, während dieselbe Kette so gut als wirkungslos ist, wenn verdünnte Salpetersäure als Zersetzungsflüssigkeit dient.

Die gewöhnliche Schwefelsäure des Handels im unverdünnten Zustande zeigt, obwohl in schwächerem Grade, gegen den nascirenden Wasserstoff ein Verhalten, ähnlich demjenigen der Salpetersäure, und dieß ist der Grund, warum an der positiven Elektrode einer einfachen Kette sich Sauerstoff entbindet, wenn jene Säure als Zersetzungsflüssigkeit dient, während dieß in einer mit Wasser stark verdünnten Säure nicht geschieht.

Nach obigen Angaben zersetzt der Strom einer Kette die Salzsäure sehr lebhaft, selbst in dem Falle, wo die Elektroden Gold oder Platin sind. Säuert man Wasser schwach, in einem Falle mit Salzsäure, im andern Falle mit Schwefelsäure oder Salpetersäure und läßt man Gold- oder Platinstreifen als Elektroden der Kette in der einen und der andern dieser Flüssigkeiten functioniren; so wird man an der negativen Elektrode, die in das salzsäurehaltige Wasser taucht, eine merkliche Gasentwicklung bemerken, während man an der gleichen Elektrode, welche in das schwefelsäurehaltige Wasser taucht, kaum ein Bläschen Wasserstoff aufsteigen sieht. Diese That-sachen finden ihre Erklärung in der Verschiedenheit des chemischen Verhaltens des Sauerstoffs und des Chlors zum Platin und zum Golde. Bekanntlich können sich diese Metalle schon auf directem Wege mit Chlor verbinden, während sie sich nicht auf die gleiche Weise mit dem Sauerstoffe zu vereinigen vermögen. Hieraus wird von den Chemikern der Schluß gezogen, daß die Verwandtschaft des Chlors zum Golde und zum Platin größer sey, als diejenige des Sauerstoffes zu den gleichen Metallen. Indem nun die positive Goldelektrode der Kette eine größere chemische Anziehung gegen das Chlor der Salzsäure ausübt, als die Anziehung ist, welche dieselbe Elektrode gegen den Sauerstoff des Wassers aufsert, ist auch die Elektrolyse, die im salzsäurehaltigen Wasser stattfindet, ungleich lebhafter, als es diejenige ist, die wir im schwefelsäurehaltigen Wasser wahrnehmen.

Dient letzteres als Zersetzungsflüssigkeit und nehmen wir anstatt Gold- oder Platinbleche, Streifen von Kupfer oder Zink, als Elektroden, so wird in diesem Falle eine eben so lebhaft entwickelte Wasserstoffentwicklung an der negativen Elektrode stattfinden, als die ist, welche man erhält, wenn Goldelektroden in salzsäurehaltiges Wasser eintauchen. Nach den bereits gemachten Bemerkungen ist es kaum nöthig, über die erwähnte Thatsache eine weitere Erklärung zu geben. Im fraglichen Falle steht die positive Kupfer- oder Zinkelektrode in einer chemischen Beziehung zu dem Sauerstoffe des Wassers, ähnlich derjenigen, welche die positive Gold- oder Platinelektrode zum Chlor der Salzsäure hat. Die Aehnlichkeit dieser Beziehungen, welche in den beiden Fällen stattfindet, hat auch eine Aehnlichkeit des Stromresultates zur Folge.

Eine wichtige Frage, die wir nun zu beantworten haben, ist die: in welcher Weise wirken die Substanzen, von welchen die Elektroden umgeben sind, begünstigend auf die Elektrolyse des Wassers ein?

Wenn z. B. die negative Elektrode mit Chlor, mit Brom, mit freiem Sauerstoff, oder mit Sauerstoff locker gebunden an andere Substanzen, umhüllt ist, bewirkt dieses Chlor, dieses Brom, dieser Sauerstoff eine Trennung der Wasserelemente dadurch, daß die vorhin genannten Körper eine chemische Anziehung ausüben gegen den noch gebundenen Wasserstoff des Wassers der Zersetzungszone, und daß diese chemische Anziehung sich addirend zu der in gleicher Richtung wirkenden Zersetzungskraft des Stromes der Kette, dasjenige bewerkstelligt, was letzterer für sich allein nicht zu thun vermöchte?

Wie es scheint sind Grove und Becquerel dieser Meinung. Wir werden später auf diese Ansicht zurückkommen.

Diejenigen, welche von den Grundsätzen der Contactshypothese ausgehen, könnten vielleicht die fragliche

Wasserzersetzung so erklären wollen, daß sie sagen: man führe durch die genannten (an der negativen Elektrode haftenden) Substanzen eine neue elektromotorische Kraft in die Kette ein, die einen Strom in Bewegung setze, welcher mit dem Strome der Kette einerlei Richtung habe. Diese Ansicht kann aber aus dem einfachen Grunde nicht geltend gemacht werden, weil die Wasserzersetzung auch noch dann erfolgt, wenn beide Elektroden mit der gleichen Substanz umgeben sind. Nach der Contactshypothese müssen sich in diesem Falle die elektromotorischen Wirkungen der in die Flüssigkeit der Zersetzungszone eintauchenden Elektroden gegenseitig aufheben, und es kann somit durch jene die Intensität des Stroms der Kette nicht vermehrt werden.

Ist die Flüssigkeit der Zersetzungszone z. B. concentrirte Salpetersäure oder Chromsäure, und sind die beiden Elektroden Gold oder Platin, so entwickelt sich, obigen Angaben zufolge, Sauerstoffgas sehr lebhaft an der positiven Elektrode, während der elektrolytisch ausgeschiedene Wasserstoff an der negativen Elektrode die daselbst vorhandenen Säuren desoxydirt. Welche elektromotorische Thätigkeit nun auch bei der Berührung zwischen Salpetersäure und Platin stattfinden mag, so ist klar, daß in dem vorliegenden Falle diese Thätigkeit keinen Einfluß auf das Stromresultat ausüben kann, da die beiden aus dem gleichen Metalle bestehenden Elektroden in eine gleiche Säure eintauchen.

Da nach dem Ohm'schen Gesetze die Größe des Stromes einer Kette gleich ist ihrer elektromotorischen Kraft, getheilt durch den Gesamtwiderstand der Kette, so dürfte man geneigt seyn, die Vermehrung der Intensität des Stromes oder, was dasselbe ist, die Steigerung der elektrolysirenden Kraft der Kette, welche durch die Einführung gewisser Substanzen in die Zersetzungszone bewerkstelligt wird, zunächst in einer Verminderung des fraglichen Widerstandes zu suchen. Der in der Zer-

setzungszelle ausgeübte Widerstand setzt sich nach der Absicht vieler Physiker zusammen: erstens aus dem Leitungswiderstande der zwischen den Elektroden befindlichen elektrolytischen Flüssigkeit und zweitens aus dem Widerstande, der da stattfindet, wo die Elektroden und der Elektrolyt sich begränzen und Uebergangswiderstand genannt wird. Was nun den Leitungswiderstand der Flüssigkeit betrifft, so kann nicht angenommen werden, daß derselbe bei den in dieser Abhandlung besprochenen Erscheinungen eine merklich einflußreiche Rolle spiele. Denn wenn wir zwei Platinbleche z. B. mit concentrirter Salpetersäure befeuchten und dieselben als Elektroden der Kette in reines Wasser einführen, so darf man die unter diesen Umständen an der positiven Elektrode stattfindende Sauerstoffgasentwicklung nicht der Verminderung des Leitungswiderstandes der in der Zersetzungszelle befindlichen Flüssigkeit zuschreiben, da die in diese letztere gebrachte Menge von Säure zu unbedeutend ist, als daß dadurch die bestehenden Leitungsverhältnisse merklich verändert werden könnten.

Daß übrigens das erhaltene Resultat nicht von der Verminderung des Leitungswiderstandes abhängt, geht auf das Genügendste aus dem Umstande hervor, daß in einem Falle der Leitungswiderstand der Flüssigkeit in der Zersetzungszelle vielmal größer seyn kann, als er es in einem anderen Falle ist und im ersteren dennoch eine merkliche Wasserzersetzung stattfindet, während dieß im letzteren Falle nicht geschieht. Tauchen z. B. die beiden Platinelektroden einer Kette in concentrirte Salpetersäure, die in porösen Zellen sich befindet, und sind die letzteren durch eine Zoll dicke Wasserschicht von einander getrennt, so wird unter diesen Umständen noch eine merkliche Sauerstoffgasentwicklung an der positiven Elektrode stattfinden. Läßt man die beiden Elektroden der gleichen Kette in reines Wasser treten und stehen dieselben nur eine Linie von einander ab, so erfolgt

keine wahrnehmbare Wasserzersetzung. Es ist aber offenbar, daß in dem ersteren Falle der Leitungswiderstand, den die Flüssigkeit der Zersetzungszone ausübt, viele Male größer ist, als der Widerstand, den die Flüssigkeit im zweiten Falle äußert; denn nicht nur sind dort die Elektroden durch eine bedeutendere Wassermasse von einander getrennt, sondern es hat überdies der Strom der Kette auch noch den Widerstand der beiden Salpetersäureschichten zu überwinden.

Es kann daher hier einzig der sogenannte Uebergangswiderstand in Betracht kommen. Nach unserer Ansicht giebt es einen solchen zwar nicht, und wir sind immer noch der Meinung, daß dasjenige, was Uebergangswiderstand genannt wird, seinen Grund allein in secundären Gegenströmen oder in der sogenannten Polarisation der Elektroden habe. Erfahrungsgemäß findet ein Uebergangswiderstand nicht statt, falls ein Strom aus einem Metalle in ein anderes, überhaupt aus einem festen Leiter in einen anderen festen Leiter tritt; ja selbst in dem Falle wird kein Uebergangswiderstand bemerkt, wo der Strom aus einem festen Leiter in einen unzersetzbaren flüssigen, z. B. in Quecksilber tritt, oder umgekehrt.

Damit der sogenannte Uebergangswiderstand sich zeige, ist nach unsern bisherigen Erfahrungen durchaus nothwendig, daß zwischen die Elektroden ein durch den Strom zersetzbarer Körper, eine elektrolytische Flüssigkeit gestellt, sey. Es ist ferner bekannt, daß die Größe des unter diesen Umständen entwickelten Uebergangswiderstandes wesentlich bedingt wird durch die chemische Natur, sowohl der Elektroden als der elektrolytischen Flüssigkeit, oder, um noch genauer zu reden, durch das chemische Verhältniß, in welchem die Bestandtheile des Elektrolyten zu der Materie der Elektroden stehen. Verbinden sich die durch den Strom ausgeschiedenen Jone des Elektrolyten mit der Substanz der Elektroden und werden überdies die hiedurch erzeugten chemischen Ver-

bindungen durch die elektrolytische Flüssigkeit oder auf eine andere Weise von der Oberfläche der Elektroden fortwährend entfernt, so wird unter solchen Umständen kein merklicher Uebergangswiderstand wahrgenommen. Ein gleiches Resultat wird auch erhalten werden, wenn man die ausgeschiedenen Jone sofort in chemische Verbindung treten läßt mit Materien, welche die Elektroden umgeben. Treten dagegen die Jone frei an den Elektroden auf, so wird der Uebergangswiderstand immer bedeutend seyn. Ist die elektrolytische Flüssigkeit reines oder mit Schwefelsäure oder Salpetersäure gesäuertes Wasser und sind die Elektroden der Kette Gold- oder Platinstreifen, so tritt an dieser der Sauerstoff und Wasserstoff frei auf und der unter diesen Umständen sich zeigende Uebergangswiderstand erscheint bedeutend groß. Wählt man zu Elektroden ein Metall, das sich mit dem Sauerstoffe direct verbinden kann, z. B. Zink, so wird der Uebergangswiderstand schon bedeutend schwächer ausfallen, weil der an der positiven Elektrode ausgeschiedene Sauerstoff sich sofort mit dem Zink vereinigt. Entfernt man auf eine geeignete Weise auch den an der negativen Elektrode auftretenden Wasserstoff, so wird der Uebergangswiderstand gleich Null seyn.

Diente Salzsäure als Elektrolyt und Gold oder Platin als Elektroden, so ist in diesem Falle der Uebergangswiderstand ebenfalls unbedeutender, als derjenige, welcher bei Anwendung von denselben Elektroden und schwefelsäurehaltigem Wasser sich zeigt; weil in ersterem Falle das Chlor mit dem Golde oder Platin sich chemisch verbindet und das Chlorid sofort von der elektrolytischen Flüssigkeit aufgenommen wird. Noch geringer fällt dieser Widerstand aus, wenn man die positive Gold-elektrode in Salzsäure, die aus demselben Metalle bestehende negative Elektrode in concentrirte Salpetersäure eintauchen läßt, während beide Flüssigkeiten durch eine poröse Zwischenwand mit einander in leitender Verbindung

ding stehen. Unter diesen Umständen wird auch der Wasserstoff in dem Augenblicke von der Salpetersäure gebunden, wo jenes Element an der negativen Elektrode sich ausscheidet.

Da man überhaupt in allen Fällen, in welchen die Polarisation der Elektroden geschwächt oder völlig verhindert wird, auch den Uebergangswiderstand vermindert oder aufhebt, so darf hieraus wohl der Schluss gezogen werden, daß dieser Uebergangswiderstand seine Ursache in der besagten Polarisation habe, welche letztere selbst, wie wir dies jetzt mit Bestimmtheit wissen, veranlaßt wird durch die Ablagerung der Jone des Elektrolyten auf die Elektroden, oder der secundären Produkte, welche diese Jone mit dem Elektrolyten oder mit der Materie der Elektroden bilden.

Es darf jetzt ebenfalls als eine ausgemachte Sache angesehen werden, daß die Leitung eines Stromes durch einen Elektrolyten wesentlich abhängig oder eigentlich bedingt ist durch eine Zerlegung des letztern Körpers, und daß daher auch nicht der allerschwächste Strom durch eine elektrolytische Flüssigkeit gehen kann, ohne von dieser eine gewisse Menge zu zerlegen. Den sichern Beweis dafür, daß eine Elektrolyse stattgefunden, haben wir immer in der Polarität der Elektroden.

Setzen wir nun den Fall, daß in der Zersetzungs- zelle einer einfachen Kette sich reines Wasser befinde und die in diese Flüssigkeit eintauchenden Elektroden Platin- oder Goldstreifen seyen. Im allerersten Augenblicke schon, wo der Strom der Kette durch die Zersetzungs- zelle geht, wird eine gewisse Menge Wassers zer- setzt, und der daraus abgeschiedene Sauerstoff auf die positive Elektrode, der Wasserstoff auf die negative Elektrode abgesetzt werden. Die unmittelbare Folge hie- von wird seyn, daß jene Elektrode negative Polarität, diese positive Polarität erlangt und zwar wird der Grad dieser Polaritäten im Verhältniß stehen zu der Menge

des im ersten Augenblicke der Strömung zersetzten Wassers oder zu der Gröfse des anfänglichen Stromes. Im zweiten Augenblicke sucht die Kette einen Strom durch die Zersetzungszelle zu schicken, eben so groß, als derjenige war, welcher im ersten Augenblicke durch das Wasser ging. Allein dieser Strom, im zweiten Augenblicke erzeugt, wird nicht so groß seyn können, als es der Strom des ersten Augenblicks war; denn die Polarität der Elektroden ruft im zweiten Moment einen secundären Strom hervor, der dem von der Kette gleichzeitig erregten entgegen gesetzt ist. Es muß daher der letztere um die Gröfse des secundären Stromes vermindert werden. Würde nun diese Gröfse gleich seyn der Gröfse des Stromes, welchen die Kette im zweiten Augenblicke hervorruft, so könnte in diesem zweiten Momente gar keine Elektrolyse mehr stattfinden, d. h. müßte der secundäre Strom den primitiven im Gleichgewicht halten. Gestatteten es nun die Umstände, daß das ganze Quantum der im ersten Augenblicke der Strömung der Kette ausgeschiedenen Jone des Wassers an den Elektroden haftete, so würde vielleicht der durch die Polarisierung im zweiten Augenblicke hervorgerufene secundäre Strom die Stärke des in derselben Zeit durch die Kette erregten primitiven Stromes erreichen. Da aber das die Elektroden umgebende Wasser durch sein Auflösungsvermögen einen Theil der Jone von den Elektroden sofort entfernt, so kann ein solches Stromgleichgewicht nicht eintreten und muß der Strom der Kette in den ersten Momenten ihrer Thätigkeit den durch die Elektroden erregten Gegenstrom überwinden. Dieses Uebergewicht wird aber so unbedeutend seyn, daß dadurch keine wahrnehmbare Elektrolyse des Wassers wird bewerkstelligt werden können.

Umhüllen wir nun aber die negative Elektrode mit einer Materie, die sich mit dem nascirenden Wasserstoffe chemisch verbindet, d. h. schaffen wir den Wasserstoff, der

in Folge der Stromthätigkeit an der negativen Elektrode auftritt, in dem Augenblicke seines Auftretens daselbst fort, so wird hiedurch die positive Polarisation dieser Elektrode verhindert, somit die GröÙe des secundären Stromes vermindert, damit aber auch die Intensität des primitiven Stromes gesteigert, und eben dadurch die Elektrolyse des Wassers befördert. Aus vorangegangenen Bemerkungen erhellt auch, daß ein gleiches Resultat erhalten werden muß, wenn man den Sauerstoff von der positiven Elektrode entfernt, in dem Augenblicke, wo jenes Element an derselben ausgeschieden wird. Werden durch geeignete Mittel die an den Elektroden ausgeschiedenen Jone des Wassers oder irgend eines anderen Elektrolyten gleichzeitig und vollständig von ihren respectiven Ablagerungsorten entfernt, wird mit andern Worten die Polarisation beider Elektroden gleichzeitig und vollständig verhindert, so muß der unter solchen Umständen von der Kette erzeugte Strom stärker ausfallen, als in dem Falle geschieht, wo die Polarisation von nur einer Elektrode verhindert wird.

Nach den voranstehenden Bemerkungen dürfte es nun nicht mehr schwierig seyn, alle die weiter oben angeführten Thatsachen genügend zu erklären und eine richtige Vorstellung sich zu bilden von der Art und Weise, wie die in die Zersetzungszone eingeführten oder die die Elektroden umhüllenden Substanzen den Strom der einfachen Kette oder die Elektrolyse der Zersetzungsflüssigkeit begünstigen. Es geschieht dies, gemäß dem vorhin Gesagten, ganz einfach durch die depolarisirenden Wirkungen, welche die fraglichen Materien auf die Elektroden ausüben, in manchen Fällen auch dadurch, daß die Jone der Elektrolyten mit der Materie der Elektroden chemisch sich verbinden und die hieraus entstandenen Gebilde von der umgebenden Zersetzungsflüssigkeit aufgenommen werden. Streng genommen beruht

auch in dem letzteren Falle die Verstärkung des Stromes der Kette auf einer depolarisirenden Wirkung. Nicht selten geschieht es, daß die in der Zersetzungs- zelle entstandenen chemischen Verbindungen selbst wieder depolarisirend auf die eine oder die andere der Elektroden wirken. Ein solcher Fall tritt ein, wenn z. B. die Elektroden Kupferstreifen, die Zersetzungsflüssigkeit verdünnte Schwefelsäure ist. Es entsteht unter diesen Umständen schwefelsaures Kupferoxyd, dessen Anwesenheit in der Zersetzungsflüssigkeit, gemäß den oben angeführten Thatsachen, den Strom der Kette verstärkt, in sofern es den Wasserstoff der negativen Elektrode aufnimmt. Ist die Zersetzungsflüssigkeit Salzsäure und sind die Elektroden Gold, so wirkt das entstehende Chlorgold in gleicher Weise depolarisirend auf die negative Elektrode. Aus dem Gesagten erklären sich auch manche andere Thatsachen, die bisher sehr anomal erscheinen mußten. Bekanntlich leitet wasserfreies flüssiges Chlor oder Brom den Volta'schen Strom ganz und gar nicht; vom reinen Wasser sagt man nicht mit Unrecht, daß dessen Leitungsvermögen sehr unbedeutend sey und jeder Physiker weiß, daß wasserhaltiges Brom oder Chlor viel besser leitet, als reines Wasser. Nach meiner Ansicht vermehrt nun das Chlor etc. die Leitungsfähigkeit des Wassers an und für sich ganz und gar nicht, und beschränkt sich die Wirkung jenes Körpers darauf, daß er den an der negativen Elektrode auftretenden Wasserstoff aufnimmt, hiedurch die positive Polarisation dieser Elektrode verhindert, somit indirect den primitiven Strom der Kette verstärkt, scheinbar also die Leitungsfähigkeit des Wassers erhöht. Die Thatsache, daß Salpetersäure von einer gewissen Stärke besser leitet, als die mit Wasser verdünnte, erklärt sich auf die gleiche Weise. Auch das verhältnißmäßig bedeutende elektrolysirende Vermögen der Becquerel'schen Kette, welche bekanntlich aus einer concentrirten Kalilösung und starker Salpeter-

säure gebildet wird, ist nunmehr leichter begreiflich. Werden die beiden genannten Flüssigkeiten (durch eine poröse Scheidewand mit einander in Berührung stehend) mittelst Platinstreifen leitend verbunden, so entwickelt sich in merklicher Menge Sauerstoff an der Elektrode, die in die Kalilösung taucht, und wird die Salpetersäure an der negativen Elektrode in salpetrische Säure verwandelt. In Folge der chemischen Reaction, die an den Berührungsflächen der beiden Flüssigkeiten stattfindet, entsteht ein Strom, der von dem Kali zur Säure geht. Dieser Strom scheidet Sauerstoff an der im wässrigen Kali stehenden Elektrode, und Wasserstoff an dem in die Salpetersäure tauchenden Platinstreifen aus. Der Wasserstoff verbindet sich aber im Augenblicke seines Freiwerdens mit einem Theile des Sauerstoffes der Salpetersäure, wodurch die positive Polarisation der negativen Elektrode verhindert und also indirect der primitive Strom der Kette verstärkt wird ¹⁾.

Die Thatsache, daß eine Kette, aus verdünnter Salpetersäure und Kalilösung gebildet, keinen Strom erzeugt, der kräftig genug wäre, das Wasser in merklicher Menge zu zerlegen, scheint mir ein weiterer Beweis, für die Richtigkeit der so eben gegebenen Erklärung zu seyn; denn Salpetersäure von einem gewissen Wassergehalt besitzt nicht mehr das Vermögen, nascirenden Wasserstoff zu verschlucken, d. h. die negative Elektrode zu depolarisiren.

Wenn nun kaum in Abrede gestellt werden kann, daß in den bisher besprochenen Fällen die Erhöhung des elektrolysirenden Vermögens oder die Verstärkung des Stromes einer einfachen Kette von depolarisirenden Wirkungen abhängt, welche von den in der Zersetzung-

1) Es ist sehr wohl möglich, daß das wohlbekannte Vermögen des Platins, die Affinität des Wasserstoffes zum Sauerstoffe zu erhöhen, eine nicht unwichtige, vielleicht eine entscheidende Rolle in der Becquerel'schen Kette spielt.

zelle befindlichen Substanzen auf die Elektroden ausgeübt werden, so fragt es sich doch noch, ob die beobachtete Steigerung der Volta'schen Thätigkeit einer solchen Kette einzig und allein der bezeichneten Ursache (der Depolarisation) zugeschrieben werden darf.

Nach den Annahmen mancher Physiker verursacht jede chemische Thätigkeit eine Störung des elektrischen Gleichgewichts und findet letztere namentlich bei der chemischen Verbindung der Stoffe untereinander statt, z. B. also bei der Vereinigung des freien Sauerstoffes mit irgend einem Metalle. Dieser Ansicht zufolge müßte nun z. B. die Verbindung des an der negativen Elektrode ausgeschiedenen Wasserstoffes mit Sauerstoff, Chlor, Brom u. s. w., und die Vereinigung des an der positiven Elektrode auftretenden Sauerstoffes mit Wasserstoff oder mit irgend einem andern oxydirbaren Körper Volta'sche Ströme veranlassen. Was die Richtung betrifft, welche die in den eben erwähnten Fällen erzeugten Ströme nehmen, so müßte dieselbe, täusche ich mich anders nicht, nach den Grundsätzen de la Rive's z. B. gerade entgegen gesetzt seyn der Richtung, in welcher der primitive Strom der Kette kreist. Es müßte demnach der secundäre Strom, hervorgegangen aus der an den Elektroden stattfindenden chemischen Actionen, anstatt verstärkend, schwächend auf den Strom der Kette wirken. Würde nun aber diesen Thätigkeiten wirklich das ihnen zugeschriebene elektromotorische Vermögen zukommen, so müßte dasselbe merklich kleiner seyn, als dasjenige der polarisirten Elektroden, weil sonst die Depolarisation der letztern keine Verstärkung des Stromes der Kette verursachen könnte. Jedenfalls erhellt aus dem eben Gesagten, daß die chemischen Vorgänge, welche an den Elektroden stattfinden, gemäß de la Rive's Theorie, nichts zur Erhöhung der Volta'schen Thätigkeit der Kette beizutragen vermögen.

Um auf eine genügende Weise die Frage beantwort-

ten zu können: ob die in Rede stehende Verstärkung des Stromes der Kette allein von der Depolarisation der Elektroden herrühre, müßte man, meinem Ermessen nach, genau das Verhältniß kennen, in welchem die Stärke des initialen Stromes der Kette steht zu der Stärke der von ihm hervorgerufenen Polarität der Elektroden; oder was dasselbe ist, es müßte das Verhältniß bekannt seyn, welches die Intensität des primitiven Stromes der Kette zu der Intensität des secundären Stromes der Elektroden hat. Meinens Wissens kennen wir aber dieses Verhältniß noch nicht; auch will es mir scheinen, als ob die directe Ausmittlung desselben eine äußerst schwierige, wo nicht unmögliche Sache sey. Denn in demselben Augenblicke, wo der Strom der Kette durch die Zersetzungszelle geht, findet auch schon die Polarisation der daselbst befindlichen Metallelektroden und somit auch die Rückwirkung ihrer Polaritäten auf den primitiven Strom der Kette statt. Die Stärke des Stromes der Kette, in welchem Momente wir jene auch messen mögen, wie auch der Grad der Polarisation der Elektroden, ist daher immer nur die Resultante von Gegenströmen oder von elektromotorischen Kräften, die in entgegengesetzten Richtungen wirken.

Setzen wir nun aber den Fall, das fragliche Verhältniß wäre bekannt und es ergäbe sich aus demselben, daß der durch die Polarisation der Elektroden hervorgerufene Gegenstrom z. B. nur ein Viertel so stark sey, als der primitive Strom, der diese Polarisation erregte, so müßte offenbar, im Falle die letztere durch irgend ein Mittel gänzlich verhindert würde, der beobachtete Strom der Kette gerade um ein Viertel stärker ausfallen, als der Strom einer gleichen Volta'schen Vorrichtung, deren Elektroden gar nicht depolarisirt worden wären. Würde aber die Stärke des Stromes der ersten Kette um mehr als um ein Viertel größer seyn, so erhellte aus einer solchen Thatsache, daß außer der De-

polarisation der Elektroden noch ein anderer Umstand verstärkend auf den Strom eingewirkt hätte.

Es giebt einige Thatsachen, welche der Vermuthung Raum zu geben scheinen, daß der Strom der Kette in einem größeren Verhältniß verstärkt werde, als dies in Folge der Depolarisation der Elektroden geschehen sollte.

Thatsachen solcher Art scheinen mir die verhältnißmäßig bedeutende Volta'sche Wirksamkeit der Becquerel'schen Kette und die erstaunlichen Wirkungen der Grove'schen Säule zu seyn. Die elektromotorische Ueberlegenheit dieser beiden Vorrichtungen über andere ihnen ähnliche Ketten ist in der That so groß, daß wir kaum annehmen können, dieselbe rühre einzig von dem depolarisirenden Einflusse her, welchen die concentrirte Salpetersäure an der negativen Platinelektrode dieser Ketten ausübt.

Sollte aber die fragliche Depolarisation nicht die einzige Ursache der Stromverstärkung seyn, wo haben wir denn noch eine weitere, und zwar eine directe Stromquelle zu suchen? Daß z. B. in der Grove'schen Kette eine solche Quelle nicht in der Reaction der Salpetersäure und verdünnten Schwefelsäure liege, ist meines Wissens von Jacobi gezeigt worden.

Das getrennte Auftreten der Bestandtheile des Wassers an den Elektroden läßt vermuthen oder zwingt vielmehr zu der Annahme, daß die erste Wirkung, welche eine Volta'sche Vorrichtung auf die Molecüle des genannten Elektrolyten in der Zersetzungszelle ausübt, darin besteht: daß diese Molecüle in eine bestimmte Lage in Bezug auf die Elektroden gebracht, d. h. die Wasserstoffseiten der Wassertheilchen gegen die negative Elektrode, die Sauerstoffseiten aber gegen die positive Elektrode gerichtet werden. Diese Wirkung muß nothwendiger Weise der wirklichen Elektrolyse des Wassers oder dem Eintritte des Stromes vorausgehen, weil wir sonst nicht begreifen könnten, wie z. B. der Wasserstoff

des Wassertheilchens, welches an die positive Elektrode gränzt, mit dem Sauerstoffe des jenen zunächst liegenden Wassermolecüles, wie überhaupt der Wasserstoff des vorangehenden Wassertheilchens mit dem Sauerstoffe des unmittelbar folgenden Wassermolecüles sich vereinigen könnte.

Denken wir uns nun die Molecüle des Wassers in der Zersetzungszelle auf die angegebene Weise geordnet und nehmen wir an, es sey die negative Elektrode dieser Zelle unmittelbar mit einer Substanz umgeben, welche zum Wasserstoffe eine große Verwandtschaft besitzt (z. B. mit Sauerstoff, Chlor, Brom u. s. w.) so muß unter den angeführten Umständen eine derartige Materie gegen den Wasserstoff des ihr benachbarten Wassermolecüles eine chemische Anziehung ausüben. Diese Anziehung ändert nothwendig das chemische Verhältniß ab, in welchem der Sauerstoff und Wasserstoff des fraglichen Wassermolecüles zu einander stehen, d. b. vermindert die Stärke der Affinität dieser Elemente zu einander und gestattet eben deshalb dem Sauerstoffe des ersten (mit der negativen Elektrode in unmittelbarer Beführung stehenden) Wassertheilchens, daß er eine größere chemische Anziehungskraft ausübt gegen das ihm (dem Sauerstoffe) zugekehrte Wasserstoffatom des zweiten Wassermolecüles. Hiedurch wird in diesem letzteren Molecül ebenfalls eine Schwächung der Affinität seiner Bestandtheile verursacht und die Affinität des Sauerstoffes zu dem Wasserstoffatome des dritten Wassermolecüles gesteigert. Der veränderte chemische Zustand des dritten Molecüles führt nothwendig eine ähnliche Veränderung im vierten Molecüle herbei u. s. w. Die Elemente aller Wassermolecüle, welche sich zwischen den Elektroden befinden, erleiden somit in ihrem chemischen Verhältnisse zu einander die nämliche Veränderung, welche in den Bestandtheilen des ersten Wassermolecüles verursacht wird durch den Einfluß der wasserstoffanziehenden Substanz, von

der die negative Elektrode umgeben ist. Alle Wasserstoffatome der zwischen den Elektroden liegenden Wassermoleküle erhalten daher unter den obwaltenden Umständen das Bestreben, gegen die negative Elektrode der Kette hin sich zu bewegen und da der Strom der letztern dieselben Wasserstoffatome in der gleichen Richtung zu bewegen sucht, so lässt sich leicht begreifen, wie beide Impulse, gleichzeitig wirkend, eine grössere Wirkung hervorbringen, als die ist, welche nur einer dieser Impulse zu verursachen vermag.

Wenn man die positive Elektrode mit einer Materie umhüllt, die den Sauerstoff begierig aufnimmt, so sieht man nach den voranstehenden Bemerkungen unschwer ein, dass auch hiedurch die Elektrolyse des Wassers eben so gut befördert werden muss, als dadurch, dass man die negative Elektrode in Berührung setzt mit einer Substanz, die den Wasserstoff stark anzieht. Auch ist klar, dass die Stromeffekte noch stärker ausfallen müssen, wenn die beiden Elektroden gleichzeitig, die positive mit einer den Sauerstoff anziehenden Substanz, die negative Elektrode mit einer den Wasserstoff anziehenden Materie, in Berührung stehen.

Möge nun die besprochene Stromverstärkung in depolarisirenden Wirkungen auf die Elektroden allein, möge sie auch noch in andern Ursachen und namentlich in dem von mir zuletzt bezeichneten Umstande ihren Grund haben: so viel ist jedenfalls gewiss, dass dieselbe in dem innigsten Zusammenhange steht mit chemischen Thätigkeiten, die an den Elektroden der Kette stattfinden. Denn lässt man sich bei der Wahl der Substanzen, mit denen man entweder die Elektroden umhüllt, oder die man in die Zersetzungslüssigkeit einführt, ich sage, lässt man sich hiebei einzig und allein von chemischen Rücksichten leiten; d. h. von den gewöhnlichen chemischen Beziehungen, in welchen die fraglichen Substanzen zu den an den Elektroden ausgeschiedenen Ionen des Elektrolyten ste-

hen, so läßt sich immer das eintretende Volta'sche Resultat mit Sicherheit voraussagen. Dieser Umstand scheint mir nicht ohne Bedeutung für die Theorie des Voltaismus zu seyn und stark zu Gunsten der Ansicht zu sprechen, welcher gemäß die hydroelektrischen Ströme aus chemischen Thätigkeiten entspringen.

Nachtrag.

Es war Voranstehendes bereits geschrieben, als ich noch einige neuere Thatsachen ermittelte, welche sich genau an die weiter oben beschriebenen Phänomene anreihen und die ich deshalb noch mittheilen will.

Dient frischgeglühtes schwämmförmiges Platin als positive Elektrode der Kette, Platindraht als negative und gewöhnliches Wasser als Zersetzungsflüssigkeit, so findet unter diesen Umständen eine noch wahrnehmbare Elektrolyse des Wassers statt, wie die an der negativen Elektrode aufsteigenden Gasbläschen darthun. Wird frisch geglühter Platinschwamm als negative Elektrode, Platindraht als positive gebraucht, so bemerkt man kaum eine Gasentwicklung mehr. Versetzt man das Wasser mit einigen Tropfen Schwefelsäure oder Salpetersäure, so fällt die Wasserstoffentbindung an der negativen Elektrode ziemlich lebhaft aus und dauert dieselbe längere Zeit mit scheinbar gleichbleibender Stärke an, falls nämlich die negative Elektrode aus einem Platindraht und die positive aus Platinschwamm besteht. An letzterem sieht man unter den erwähnten Umständen zwar auch Bläschen aufsteigen; es scheint jedoch die Menge derselben bei weitem nicht dem an der negativen Elektrode entbundenen Wasserstoffquantum zu entsprechen.

Macht man den Platinschwamm zur negativen Elektrode, den Platindraht zur positiven, so findet zwar an letzterem eine merkliche Sauerstoffentwicklung statt; es hört aber dieselbe, wie auch die Entbindung des Was-

serstoffes an dem negativen Platinschwamm schon nach wenigen Augenblicken beinahe gänzlich auf.

Wird der geglühte und zur positiven Elektrode bestimmte Platinschwamm mit Ameisensäure benetzt, bevor man ihn in das schwach gesäuerte Wasser der Zersetzungs- zelle eintaucht, so findet an der negativen Platindraht- elektrode eine Wasserstoffgasentwicklung statt, welche merklich lebhafter ist, als diejenige, die man in dem Falle erhält, wo reiner Platinschwamm als positive Elektrode functionirt. Läßt man frischgeglühten Platinschwamm, ebenfalls mit Ameisensäure benetzt, als negative Elektrode in schwach gesäuertes Wasser tauchen, und dient als positive Elektrode ein Platindraht, so ist die unter solchen Umständen stattfindende Wasserelektrolyse nicht lebhafter, als diejenige, welche Platinschwamm für sich allein verursacht.

Wird wässrige Ameisensäure als Zersetzungsflüssigkeit, Platinschwamm als positive, und Platindraht als negative Elektrode angewendet, so findet an letzterer eine lebhaftere Wasserstoffgasentwicklung statt. Verwechselt man die genannten Elektroden, nachdem sie vorher geglüht worden, so ist an der schwammförmigen negativen Elektrode kaum ein Bläschen von Wasserstoffgas wahrzunehmen.

Wird frisch geglühter Platinschwamm mit Aether benetzt und als positive Elektrode in schwach (mit Schwefelsäure) gesäuertes Wasser, eingeführt, und dient ein Platindraht als negative Elektrode, so entwickelt sich an letzterer merklich mehr Wasserstoff, als sich daran in dem Falle entbindet, wo Platinschwamm ohne Aether als positive Elektrode functionirt. Läßt man mit Aether benetzten Platinschwamm als negative Elektrode in die Zersetzungsflüssigkeit eintauchen, und einen Platindraht als positive Elektrode functioniren, so fällt die Elektrolyse des Wassers nicht lebhafter aus, als dieß der Fall ist, wenn der negative Platinschwamm ohne Aether-

hülle angewendet wird. Versetzt man das gesäuerte Wasser mit etwas Aether und functionirt Platinschwamm als positive Elektrode, so entwickelt sich an der negativen Elektrode mehr Wasserstoff, als sich davon entbindet in dem Falle, wo die Zersetzungsflüssigkeit keinen Aether enthält. Spielt der Platinschwamm die Rolle der negativen Elektrode, so übt die Anwesenheit des Aethers in der Zersetzungsflüssigkeit keinen merklichen Einfluß auf die stattfindende Elektrolyse des Wassers aus. Weingeist wirkt in den vorhin angeführten Fällen wie Aether, jedoch, wie es mir schien, in etwas schwächerem Grade. Noch verdient bemerkt zu werden, daß an dem Platinschwamme, der mit Aether oder Weingeist benetzt wird, bevor er als positive Elektrode dient, kein Sauerstoff sich entbindet, wenn die Wasserstoffentwicklung an dem negativen Platindrahte auch noch so lebhaft ist. Diese Thatfache begreift sich sehr leicht. Der an dem positiven Platinschwamme auf elektrolytischem Wege ausgeschiedene Sauerstoff vereinigt sich mit einem Theil des Wasserstoffes, enthalten im Aether oder Weingeist, und wandelt diese Substanzen in Aldehyd u. s. w. um.

Was die Ameisensäure betrifft, die sich am positiven Platinschwamme befindet, so ist von ihr bekannt, daß sie unter geeigneten Umständen durch den Sauerstoff sehr leicht in Kohlensäure und Wasser verwandelt wird. Der an der positiven Elektrode ausgeschiedene Sauerstoff wirkt sich im fraglichen Falle auf den Kohlenstoff und Wasserstoff der Ameisensäure und verursacht die eben erwähnte Zersetzung dieser Säure. Deshalb bemerkt man auch in dem Augenblicke, wo der mit Ameisensäure behaftete Platinschwamm als positive Elektrode in die Zersetzungsflüssigkeit eintaucht, an ihm (dem Platinschwamme) Bläschen aufsteigen, die höchst wahrscheinlich aus Kohlensäure bestehen. Es ist kaum nothwendig über die so eben mitgetheilte

ten Thatsachen noch weitere Bemerkungen zu machen; denn es ist offenbar, daß Aether, Weingeist und Ameisensäure an der positiven Elektrode gerade so wirken, wie eine Hülle von Wasserstoff oder von irgend einem andern leicht oxydirbaren Körper.

Daß das schwammförmige Platin als positive Elektrode und umgeben von Aether u. s. w. eine Steigerung der Wasserelektrolyse verursacht, hat seinen Grund ohne Zweifel in dem merkwürdigen Vermögen dieses Metalles, die Affinität des Sauerstoffes zum Wasserstoffe zu erhöhen.

Auffallend ist die Thatsache, daß die Volta'sche Zersetzung des Wassers lebhafter ausfällt, wenn in reinem oder mit Schwefelsäure gesäuertem Wasser Platinschwamm als positive Elektrode dient, als dies geschieht, falls derselbe als negative Elektrode und Platindraht als die positive functionirt.

Ich gestehe aufrichtig, daß es mir unmöglich ist, irgend einen Grund für den fraglichen Wirkungsunterschied anzugeben; denn unsern bisherigen Theorien nach sollte es in Bezug auf das Resultat der Elektrolyse ganz einerlei seyn, ob Platinschwamm die Rolle der positiven oder die der negativen Elektrode spielt. Da dem nun nicht so ist, so muß an besagtem Schwamine, als positiver Elektrode, irgend ein Vorgang stattfinden, der entweder auf mittelbare oder direkte Weise die Stärke des Stromes der Kette vermehrt. Sollte sich vielleicht als secundäres Produkt um den positiven Platinschwamm Wasserstoffhyperoxyd bilden und in Folge der unter dem Einflusse des Platins sofort wieder eintretenden Zersetzung dieser Verbindung ein Strom entstehen, der mit dem Strome der Kette einerlei Richtung hat. Nach Becquerel's und meinen eigenen Versuchen verhält sich in oxydirtem Wasser das schwammförmige Platin positiv zu dem dichten Metalle.

De la Rive wird vielleicht die Ursache der in Rede

stehenden Erscheinung in der von ihm angenommenen Oxydirbarkeit des Platins und in der schwammförmigen Beschaffenheit, welche die directe Vereinigung des Sauerstoffes mit diesem Metalle begünstigen mußte, zu suchen geneigt seyn. Aus Gründen, die in einer eigenen, bald erscheinenden Abhandlung entwickelt sind, kann ich die directe Oxydirbarkeit des Platins nicht zugeben und deshalb auch die fragliche Erscheinung nicht aus einer Oxydation des positiven Platinschwammes ableiten.¹⁾

IV. *Beobachtungen über einen eigenthümlichen Zustand des Eisens; von C. F. Schönbein.*

Es ist in der voranstehenden Abhandlung bemerkt worden, daß das Wasser in der Zersetzungszelle lebhaft elektrolysirt werde, wenn ein leicht oxydirbares Metall dem Strome einer Kette als positive Elektrode diene, daß aber hievon das Eisen, das doch mit einer so bedeutenden Affinität zum Sauerstoffe begabt ist, unter gegebenen Umständen eine auffallende Ausnahme von der Regel mache. Da die Beobachtungen und Versuche, welche ich über das eigenthümliche Verhalten dieses Metalles gemacht habe, einiges wissenschaftliche Interesse gewähren dürften, so will ich es versuchen, dieselben in möglichst gedrängter Kürze zu beschreiben und daraus einige theoretische Folgerungen zu ziehen.

Läßt man jeden der Zuleitungsdrähte einer kräftigen einfachen Kette in ein mit Quecksilber gefülltes Näpfchen treten, verbindet man dann das Näpfchen, in welches der negative Leitungsdraht taucht, durch einen Platinstreifen mit der Flüssigkeit (stark verdünnte Schwefelsäure) der Zersetzungszelle, und taucht man hierauf das

1) Vorgetragen in der naturforschenden Gesellschaft zu Basel am 16. März 1842.

eine Ende eines gewöhnlichen Eisendrahtes in das positive Quecksilbernäpfchen und dann das andere Ende desselben Drahtes in das gesäuerte Wasser der Zersetzungs- zelle ein, so entwickelt sich an der negativen Platinelektrode kein Wasserstoffgas, findet also unter diesen Umständen die Elektrolyse des Wassers in keinem merklichen Grade statt. Befindet sich die ganze Vorrichtung in dem eben beschriebenen Zustande der Unthätigkeit, so kann derselbe aufgehoben, d. h. eine lebhafte Elektrolyse des Wassers veranlaßt werden:

1) Dadurch, daß man innerhalb der Zersetzungs- flüssigkeit ⁽¹⁾ die negative Platinelektrode einen Augen- blick in Berührung setzt mit der positiven Eisenelektrode. Sobald man beide Elektroden von einander entfernt hat, tritt lebhafte Wasserstoffgasentwicklung an der negativen Elektrode ein, die jedoch bald abnimmt und nach eini- gen Secunden ganz aufhört.

2) Dadurch, daß man auf einige Augenblicke den Kreis der Kette an einem beliebigen Orte und in belie- biger Weise öffnet. Beim Wiederschließen der Kette findet eine lebhafte Gasentbindung an der negativen Elektrode statt, der aber wieder schnell der Zustand der Unthätigkeit folgt.

3) Dadurch, daß man die positive Eisenelektrode innerhalb der Zersetzungsflüssigkeit mit einem oxydirba- ren Metalle, z. B. mit Zink, Zinn, Eisen, Kupfer oder selbst mit Silber berührt. Die unter diesen Umstän- den eintretende Gasentwicklung an der negativen Elek- trode dauert aber auch wieder nur einige Secunden.

4) Dadurch, daß man die beiden Quecksilbernäpf- chen mittelst eines gut leitenden Kupferdrahtes von etwa drei Zoll Länge und einer halben Linie Dicke auf ei- nige

(1) Die Zersetzungsflüssigkeit, deren ich mich bei diesen Versuchen be- diente, bestand aus fünf Raumtheilen Wassers und einem Raumtheile Schwefelsäure.

nige Augenblicke unter einander verbindet und dann den Kupferdraht wieder entfernt. Im Augenblicke, wo letzteres geschieht, tritt eine lebhaft Wasserstoffgasentbindung an der negativen Elektrode ein, die ebenfalls nur wenige Secunden andauert.

5) Dadurch, daß man den Theil des positiven Eisendrahts, der in die Zersetzungsflüssigkeit eintaucht, lebhaft bewegt, ohne aber hiedurch den Kreis der Kette zu öffnen.

Es verdienen auch noch folgende Thatsachen hier erwähnt zu werden. Wird das Ende eines Eisendrahts, dazu bestimmt, als positive Elektrode in der Zersetzungsflüssigkeit zu dienen, mit irgend einer Säure in Berührung gesetzt, welche auf das Metall chemisch einwirkt, so entbindet sich beim Schließen der Kette Wasserstoffgas an der negativen Elektrode. Dasselbe Resultat wird auch erhalten in dem Fall, wo besagter Eisendraht in die Zersetzungsflüssigkeit eintaucht, bevor die Kette geschlossen ist.

Schließt man letztere z. B. in der Weise, daß zuerst das eine Ende des positiven Eisendrahts in die Zersetzungsflüssigkeit, und hierauf dessen anderes Ende in das positive Quecksilbernäpfchen gebracht wird, so findet im Augenblick des Schließens der Kette eine lebhaft Gasentwicklung an der negativen Elektrode statt, die jedoch, wie in den zuletzt und vorhin angeführten Fällen, bald aufhört.

Ehe wir unsere Bemerkungen über die mitgetheilten Thatsachen machen, wollen wir vorher noch einiger anderen, mit ihnen im Zusammenhange stehender Erscheinungen erwähnen.

Ist der positive Eisendraht in der Zersetzungszone unthätig, das heißt, entwickelt sich an der negativen Elektrode der gleichen Zelle kein Wasserstoffgas, und verbindet man nun die beiden vorhin erwähnten Quecksilbernäpfchen durch einen Kupferdraht von drei Zoll Länge

und einer halben Linie Dicke, so bemerkt man während der Dauer dieser Verbindung an der negativen Elektrode keine merkliche Gasentwicklung. Giebt man aber dem kupfernen Verbindungsdraht eine Länge von sechs Zollen, so macht sich schon eine Gasentwicklung an der negativen Elektrode bemerklich. Ein Fuß langer Draht derselben Art verursacht eine stärkere, ein zwei Fuß langer Draht eine noch lebhaftere Gasentwicklung an der gleichen Elektrode. Indem man den Draht bis zu einer Länge von etwa sechszehn Füßen verlängert, vermehrt man auch immer mehr die Wasserstoffgasentbindung an der negativen Elektrode der Zersetzungszelle; überschreitet man diese Länge noch um einige Fuß mehr, so wird dieser Kupferdraht nicht mehr im Stande seyn, unmittelbar in dem Augenblicke, wo derselbe die Näpfchen verbindet, die Wasserstoffgasentbindung an der negativen Elektrode hervorzurufen. Hat aber die Verbindung der Näpfchen durch den zuletzt erwähnten Kupferdraht einige Secunden lang gedauert, so beginnt die Wasserstoffgasentwicklung an der negativen Elektrode, und zwar ist diese Gasentwicklung lebhafter, als diejenige, welche durch kürzere Verbindungsdrähte veranlaßt wird. Es dauert aber eine solche Gasentbindung nur einige Secunden an, und folgt ihr ein Zustand der Ruhe. Nach einiger Zeit beginnt die Gasentwicklung wieder aufs Neue, es folgt derselben ein abermaliger Stillstand der Elektrolyse in der Zersetzungszelle, und so findet längere Zeit hindurch ein Wechsel von elektrolytischer Ruhe und Thätigkeit statt, bis endlich der positive Eisendraht in den Zustand dauernder Unthätigkeit zurückfällt.

Verbindet ein Kupferdraht von 40 Fuß Länge und einer halben Linie Dicke die beiden Näpfchen, so übt derselbe keinen merklichen Einfluß auf den Zustand der Elektroden aus; öffnet man aber die Kette, während besagter Draht die Näpfchen verbindet, so dauert die Gasentwicklung an der negativen Elektrode nach Wieder-

schließung der Kette etwas länger an, als dies geschehen würde, wenn die Näpfchen gar nicht leitend verbunden wären.

Ist der die Näpfchen verbindende Kupferdraht mehrere hundert Fuß lang und von vorhin genannter Dicke, so treten alle Erscheinungen gerade so ein, als ständen die Näpfchen außer aller leitenden Verbindung.

Sind die Näpfchen durch einen Kupferdraht verbunden, dessen Dicke eine halbe Linie beträgt, und dessen Länge so ist, daß sie eine stetige Wasserstoffgasentwicklung an der negativen Elektrode gestattet, beträgt also die Drahtlänge zwischen einem halben und sechszehn Fuß, so tritt in dem Augenblicke, wo ein solcher Draht aus den Näpfchen entfernt wird, eine Gasentbindung an der negativen Elektrode ein, welche viel lebhafter ist als diejenige, die stattfindet, während der besagte Draht die Näpfchen verbindet. Es dauert aber diese lebhaftere Gasentwicklung nur kurze Zeit an, und schon nach einigen Secunden tritt ein Zustand von Unthätigkeit in der Zersetzungszelle ein.

Wendet man zur Verbindung der Näpfchen Kupferdrähte an, welche dicker als eine halbe Linie sind, so müssen dieselben, um mit ihnen all die vorhin erwähnten Erscheinungen zu veranlassen, länger seyn, als die dünneren Drähte. Dient zur Verbindung der Näpfchen ein anderer als Kupferdraht, so lehrt die Erfahrung, daß der Erfolg in der Zersetzungszelle im Allgemeinen nach dem Leitungsvermögen des angewendeten Metalls sich richtet. Wendet man z. B. Platindraht zu dem genannten Zwecke an, und ist derselbe eine halbe Linie dick, so muß er gegen acht Mal kürzer seyn als der Kupferdraht, um Resultate zu erhalten, gleich denen, welche der Kupferdraht liefert.

Eisendrähte müssen etwas länger als Platindrähte, Messingdrähte länger als Eisendrähte, Golddrähte länger als Messingdrähte seyn, falls alle Drähte die gleiche Dicke

haben und die gleiche Wirkung in der Zersetzungszone hervorbringen sollen.

Werden Drähte von demselben Metall, aber verschiedener Dicke, zur Verbindung der Nöpfchen angewendet, und will man das gleiche Resultat in der Zersetzungszone erhalten, so ist nothwendig, daß der dickere Draht in eben demselben Verhältniß länger sey als der dünnere, in welchem der Querschnitt des ersteren Drahtes größer ist als der Querschnitt des zweiten. Ich muß indessen bemerken, daß ich die unter den erwähnten Umständen sich zeigenden numerischen Verhältnisse noch nicht genauer ausgemittelt habe. So viel ist aber durch vielfältige Versuche von mir außer Zweifel gestellt worden, daß die Größe des Leitungswiderstandes, welchen der die Nöpfchen verbindende Metalldraht ausübt, einen entscheidenden Einfluß auf die Vorgänge in der Zersetzungszone, d. h. auf die Thätigkeit der Elektroden, ausübt.

Es ist gleich im Anfange dieser Abhandlung bemerkt worden, daß so gut als gar keine Elektrolyse in der Zersetzungszone stattfindet, wenn das Eisen als positive Elektrode auf eine bestimmte Weise in die verdünnte Schwefelsäure eingeführt, das heißt: wenn mit diesem Eisen die Kette geschlossen wird. Setzt man aber die besagten Nöpfchen in leitende Verbindung durch einen Kupferdraht, z. B. von 5 Fuß Länge und einer halben Linie Dicke; verbindet man dann das Nöpfchen, in welches der negative Zuleitungsdraht der Kette ausmündet, mit der verdünnten Schwefelsäure der Zersetzungszone durch einen Platindraht; taucht hierauf das eine Ende eines gewöhnlichen Eisendrahtes in das positive Quecksilbernöpfchen, und dann das andere Ende des gleichen Eisendrahtes in die Zersetzungsflüssigkeit ein: so beginnt unter diesen Umständen sofort die Wasserstoffgasentwicklung an der negativen Elektrode, und dauert dieselbe so lange fort, als an der ganzen Vorrichtung nichts geän-

dert wird. Das gleiche Resultat erhält man immer in dem Fallè, wo die beiden Näpfchen durch einen Metalldraht verbunden sind, der das Vermögen besitzt, die in die Zersetzungsflüssigkeit eintauchenden Elektroden aus dem Zustande der Unthätigkeit in den Zustand dauernder Thätigkeit überzuführen.

Wird in die Zersetzungszone Salzsäure, Brom-, Jod-, Fluorwasserstoffsäure, oder die Lösung von Kochsalz, Bromkalium, Jodkalium oder von irgend einem Haloïdsalze gebracht, so treten die vorhin beschriebenen eigenthümlichen Erscheinungen nicht ein, wenigstens nicht in einem wahrnehmbaren Grade. Dagegen verhält sich das Eisen in verdünnter Salpetersäure und Phosphorsäure im Allgemeinen so, wie in der wässrigen Schwefelsäure; es kommen jedoch bei Anwendung der ersteren Säure einige Eigenthümlichkeiten vor, die ich bei einer andern Gelegenheit besprechen werde.

Werden bei den vorhin beschriebenen Versuchen als positive Elektrode andere Metalle als das Eisen in Anwendung gebracht, so zeigt, nach meinen bisherigen Erfahrungen, nur das Kupfer einige Analogie mit jenem Metalle. Hiemit soll jedoch nicht gesagt seyn, daß außer dem Kupfer es kein anderes Metall gebe, das die Eigenthümlichkeit des Eisens besitzt. Es ist sogar wahrscheinlich, daß in einem gewissen Grade alle oxydirbaren Metalle in dem Eisen ähnliches Verhalten zeigen, dasselbe aber in Folge des Stattfindens anderweitiger Thätigkeiten für uns noch verdeckt sey.

Was nun das Kupfer betrifft, das als positive Elektrode in verdünnter Schwefelsäure functionirt, so haben meine Versuche gezeigt, daß die Wasserstoffgasentwicklung, die an der negativen Elektrode stattfindet, nach Schließung der Kette einige Minuten lang mit ziemlicher Lebhaftigkeit andauert. Nach Verfluß dieser Zeit tritt eine merkliche Verlangsamung der Elektrolyse ein, und wird diese endlich so unbedeutend, daß an der negati-

ven Elektrode nur noch wenige Gasblasen erscheinen. Ist nun dieser Zustand relativer Unthätigkeit in der Zersetzungszelle eingetreten, so kann durch Anwendung der weiter oben für das Eisen angegebenen Mittel die beinahe gänzlich gehemmte Wasserelektrolyse wieder bis zur anfänglichen Lebhaftigkeit gesteigert werden. Oeffnet man also auf irgend eine Weise für einige Augenblicke die Kette, so tritt beim Wiederschließen derselben an der negativen Elektrode eine Gasentwicklung ein, die so lebhaft ist, als sie es im Anfange des Versuches war. Dasselbe Resultat wird auch erhalten dadurch, daß man die beiden Näpfchen mittelst eines kurzen Kupferdrahts einige Augenblicke lang in Verbindung bringt. Bei der Entfernung dieses Drahtes aus den Näpfchen tritt an der negativen Elektrode eine sehr lebhafte Entbindung von Wasserstoffgas ein, die sich natürlich auch bald wieder mäßigt. Eben so wird die gehemmte Elektrolyse des Wassers wieder gesteigert und stetig erhalten, wenn man die Näpfchen durch einen Metalldraht von geeigneter Länge und Dicke mit einander verbindet, z. B. durch einen Kupferdraht von sechs Fufs Länge und einer halben Linie Dicke.

Das Kupfer unterscheidet sich somit wesentlich nur dadurch vom Eisen, daß jenes Metall als positive Elektrode etwas schwieriger als dieses in den Zustand der Unthätigkeit tritt, daß es also nicht, wie das Eisen, in dem Augenblick, wo es als positive Elektrode in die Zersetzungslüssigkeit eintaucht, die Elektrolyse des Wassers hemmt. Dieses abweichende Verhalten ist aber offenbar nur ein Unterschied dem Grade und nicht der Art nach.

Nach Darlegung dieser nicht ganz uninteressanten Thatsachen wird es wohl am Orte seyn, dieselben einer theoretischen Erörterung zu unterwerfen und einige Schlüsse aus ihnen zu ziehen, und indem wir diess thun, werden wir immer das Eisen im Sinne haben.

Ich habe schon vor mehreren Jahren die Beobach-

tung gemacht, daß das Eisen den Sauerstoff frei an sich auftreten läßt, wenn dasselbe als der positive Pol einer Säule in mit Wasser verdünnte Sauerstoffsäuren eingeführt und hiedurch der Volta'sche Kreis geschlossen wird. Ich habe mit andern Worten dargethan, daß unter den erwähnten Umständen das Eisen seine Affinität gegen den Sauerstoff ganz oder zum größeren Theil zu verlieren scheint, und vorübergehend die Eigenschaften eines edlen Metalles erlangt. Es ist von mir gleichfalls gezeigt worden, daß bei Anwendung einer etwas kräftigen Säule die Sauerstoffentwicklung am positiven Eisenpole selbst dann eintritt, wenn letzterer von der negativen Elektrode in die saure Flüssigkeit der Zersetzungszone eingeführt wird. Ueberdies machte ich damals schon die Beobachtung, daß der Zustand der chemischen Unthätigkeit, in welchem sich die positive Eisenelektrode befindet, aufgehoben werden kann, 1) durch eine augenblickliche Berührung der Elektroden innerhalb der Zersetzungszone, 2) durch Berührung der unthätigen Eisenelektrode mit einem oxydirbaren Metall innerhalb der Zersetzungsflüssigkeit, 3) durch Oeffnen des Volta'schen Kreises u. s. w. Diese und noch andere zu seiner Zeit von mir veröffentlichten Thatssachen stehen offenbar in einem genauen Zusammenhange mit den Phänomenen, die den Gegenstand dieser Abhandlung bilden. Beide Reihen von Thatssachen gehören in die Klasse der Passivitätserscheinungen.

Es ist oben gesagt worden, daß an der negativen Elektrode keine merkliche Gasentwicklung stattfindet, falls die Kette mit dem Eisen als positive Elektrode geschlossen werde. Dieses auffallende Verhalten hat ohne Zweifel seinen Grund zunächst in dem Umstande, daß das Eisen, obwohl an und für sich ein sehr oxydirbares Metall, unter den angegebenen Verhältnissen in den passiven Zustand tritt, das heißt, gegen den Sauerstoff, den der Strom an dem Metalle auszuscheiden sich bestrebt,

seine Affinität verliert. Nach den Angaben, die in der vorhergehenden Abhandlung gemacht wurden, fällt aber der Strom einer Kette immer so schwach aus, daß derselbe das Wasser nicht mehr in merklicher Menge electrolysirt, falls nämlich die angewendeten Elektroden keine bedeutende chemische Anziehungskraft ausüben gegen die Bestandtheile der elektrolytischen Zersetzungsflüssigkeit. Daß es die besagte Veränderung des chemischen Zustandes, d. h. die Passivität des Eisens ist, welche die Elektrolyse des Wassers in dem vorliegenden Falle verhindert, erhellt übrigens schon aus dem einfachen Umstande, daß dasselbe negative Resultat erhalten wird, wenn man anstatt Eisen das Gold oder das Platin als positive Elektrode anwendet, und umgekehrt eine lebhafte Entwicklung von Wasserstoffgas an der negativen Elektrode stattfindet, wenn ein leicht oxydirbares Metall als positive Elektrode functionirt. Zu einer gleichen Folgerung führt auch die Thatsache, daß die Elektrolyse in dem Augenblicke beginnt, wo die passive Eisenelektrode in Berührung gesetzt wird mit einem Metalle, das die Passivität des Eisens aufzuheben vermag, z. B. also in Berührung gebracht wird mit Zink, Kupfer oder gewöhnlichem Eisen. Es zeigt sich überhaupt, daß jedes Mittel, welches die Oxydirbarkeit im passiven Eisen wieder hervorruft, auch die unterbrochene Elektrolyse des Wassers in der Zersetzungszone wieder einleitet oder die Stärke des Stromes der Kette steigert.

Ich will mich hier über die Ursache der chemischen Unthätigkeit des Eisens, welche unter den obenerwähnten Umständen eintritt, noch nicht näher aussprechen; so viel scheint jedoch aus den vorliegenden Thatsachen zu erhellen, daß die Erregung dieses außerordentlichen Zustandes, wie auch die Fortdauer desselben durch irgend eine elektrische Thätigkeit vermittelt wird. Denn functionirt das Eisen nicht als die positive Elektrode in der verdünnten Schwefelsäure, so wird die Passivität im

Metalle gar nicht hervorgerufen, auch hört der chemisch-unthätige Zustand des Eisens auf, sobald das Metall nicht mehr die Rolle der positiven Elektrode spielt, oder, um mich noch vorsichtiger auszudrücken, sobald das Metall sich nicht mehr unter Umständen befindet, unter welchen es die Rolle der positiven Elektrode spielen konnte.

Man dürfte vielleicht geneigt seyn, die Passivität des Eisens als die Wirkung eines wirklichen Stromes zu betrachten, und ist berechtigt anzunehmen, daß die verdünnte Schwefelsäure, wenn in Berührung mit passivem Eisen stehend, fortwährend sich bestrebt, die unter dem Einflusse einer elektrischen Thätigkeit hervorgerufene Passivität dieses Metalls aufzuheben.

Indem wir von diesen Voraussetzungen ausgehen, erklärt sich zunächst die Thatsache, daß durch Oeffnen und Wiederschließen der Kette die in der Zersetzungs- zelle unterbrochene Wasserelektrolyse wieder eingeleitet wird. Während des Geöffnetseyns der Kette verliert nämlich die positive Eisenelektrode ihre Passivität in Folge der vorhin bezeichneten Einwirkung der in der Zersetzungs- zelle vorhandenen verdünnten Schwefelsäure. Wird nun die Kette geschlossen, so befindet sich in dem Augenblicke, wo dies geschieht, die positive Eisenelektrode im normalen, d. h. im oxydirbaren Zustande; der Sauerstoff, den der Strom der Kette an diesem Eisen auszuscheiden strebt, kann sich daher mit letzterem verbinden. Es wird, indem dies stattfindet, gemäß den in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilten Thatsachen, der Strom der Kette vermehrt, hiedurch aber auch die Elektrolyse des Wassers befördert. Betrachten wir die Passivität des Eisens als eine Stromwirkung, so folgt aus dieser Ansicht, daß der nämliche Strom, der eine lebhafte Elektrolyse des Wassers verursacht, auch streben muß, die chemisch-thätig gewordene Eisenelektrode wieder in den passiven Zustand zu versetzen. Und ist die von besagtem Strom auf das Eisen ausgeübte passivirende

Wirkung gröfser, als die der Passivirung dieses Metalls entgegenwirkende Thätigkeit der Zersetzungsflüssigkeit, so mufs unter solchen Umständen nothwendig die Passivität des Eisens wieder eintreten, und mit dem Eintritt dieses auferordentlichen Zustandes auch der Strom der Kette und mithin die Lebhaftigkeit der Elektrolyse sehr bedeutend vermindert werden.

Nach den gemachten Bemerkungen begreift sich auch sehr leicht die Wirkung, welche ein sehr kurzer, d. h. ein wenig Widerstand leistender Draht ausübt, wenn man mit demselben erst die Quecksilbernäpfchen in leitende Verbindung setzt und dann diese Verbindung wieder aufhebt. So lange besagter Draht die Näpfchen vereinigt, geht durch ihn vorzugsweise der Strom der Kette, und nur ein sehr geringer Theil durch die Elektroden und die Zersetzungsflüssigkeit. Die positive Eisenelektrode befindet sich somit ungefähr in demselben Zustande, in welchem sie während des Geöffnetseyns der Kette ist. Die der Passivität des Eisens entgegenwirkende Thätigkeit der Zersetzungsflüssigkeit wird deswegen bald die passivirende Wirkung des schwachen Stroms überwiegen und das Metall schnell in den chemisch-thätigen Zustand zurückführen. Ist dieser Zustand eingetreten und nimmt man den Verbindungsdraht aus den Näpfchen weg, so mufs nun ein Strom durch die Kette gehen, von gröfserer Stärke als sie der Strom hatte, welcher dieselbe Kette durchkreiste, bevor man die Näpfchen durch den erwähnten Draht verbunden hatte. Aber eben diese gröfsere Stromstärke mufs nun, wie in dem früher angeführten Falle, das Eisen wieder chemisch-unthätig machen; die hervorgerufene Passivität hat Schwächung des Stroms der Kette, also auch Schwächung der Wasserelektrolyse in der Zersetzungszone zur Folge.

Verlängert man den Draht, welcher die Quecksilbernäpfchen zu verbinden hat, so vermehrt man hiedurch dessen Leitungswiderstand, und es geht durch einen sol-

chen Draht eine Strommenge, die kleiner ist, als diejenige, welche durch einen kürzeren Draht ginge. Der Strom, der bei Anwendung eines längeren Verbindungsdrahtes durch die Zersetzungsflüssigkeit geht, wird also gröfser seyn als der Strom, welcher dieselbe Flüssigkeit durchläuft, in dem Falle, wo ein kürzerer Draht die Näpfechen verbindet.

Wird nun durch den Draht, welcher die Näpfechen in leitende Verbindung setzt, der durch die Zersetzungs- zelle gehende Strom bis zu dem Grade geschwächt, dafs dessen passivirende Wirkung auf das Eisen nicht gröfser ist, als die entgegengesetzte Wirkung, welche die Zersetzungsflüssigkeit auf das gleiche Metall ausübt, so mufs, bei der Abhängigkeit, in der die Stärke des durch die Zersetzungsflüssigkeit gehenden Stromes von der Oxydirbarkeit der positiven Elektrode steht, unter den so eben angegebenen Umständen die positive Eisenelektrode denjenigen Grad von Oxydirbarkeit erhalten und behalten, welcher nothwendig ist, damit die Elektrolyse in der Zersetzungs- zelle mit gleichbleibender Lebhaftigkeit stattfinde.

Folgende Bemerkungen dienen vielleicht dazu, das eben Gesagte noch klarer zu machen. Unmittelbar vor dem Augenblicke, wo die Näpfechen durch den besagten längeren Draht vereinigt werden, besitzt die positive Eisenelektrode einen solchen Grad von Passivität, dafs letztere den Strom der Kette bis zur Unmerklichkeit schwächt, das heifst, die Elektrolyse in der Zersetzungs- zelle so gut als gänzlich verhindert.

Ist die fragliche Verbindung zwischen den Näpfechen hergestellt, so wird der Einflufs, den die Kette auf die positive Eisenelektrode ausübt, in eben dem Grade geschwächt, in welchem der Verbindungsdraht der Näpfechen gut leitet. Es mufs daher der Grad der Passivität der positiven Elektrode in Folge der fortdauernden Einwirkung der Zersetzungsflüssigkeit auf das Eisen sofort sich vermindern, oder die Oxydirbarkeit des Metalls sich stei-

gern; es muß daher auch der Strom, der jetzt durch die Zersetzungszelle geht, größer seyn als der Strom, der durch dieselbe Zelle ging unmittelbar vor dem Moment, wo beide Näpfchen durch den längeren Draht verbunden wurden, und es muß die Stärke jenes Stromes so lange wachsen, bis seine passivirende Rückwirkung auf das Eisen gerade so groß geworden ist als der entgegengesetzte Einfluß, den die Zersetzungsflüssigkeit auf das gleiche Metall ausübt. Ist dieser Zustand der Gleichheit der entgegengesetzten Wirkungen von Strom und Säure eingetreten, so findet eine gleichförmige Elektrolyse des Wassers statt, oder es wird die Stärke des Stroms, der durch die Zersetzungsflüssigkeit geht, merklich constant seyn.

Findet ein solcher Zustand statt, und setzt man nun die Näpfchen außer Verbindung, so tritt, obigen Angaben zufolge, in dem Augenblick, wo dieses geschieht, eine lebhaftere Wasserstoffgasentwicklung an der negativen Elektrode ein, als die Gasentwicklung war, welche stattfand, so lange die Näpfchen durch den längeren Draht mit einander communicirten. Es fällt aber auch die positive Eisenelektrode sofort wieder in den Zustand chemischer Unthätigkeit zurück, und wird die Elektrolyse des Wassers bis zum Grade der Unmerklichkeit vermindert.

Diese Thatsache erklärt sich leicht aus den bereits gemachten Bemerkungen. In dem Augenblick, wo der Draht aus den Näpfchen entfernt wird, muß aus leicht einsehbaren Gründen durch die Zersetzungszelle ein Strom gehen, stärker als derjenige, welcher unmittelbar vorher durch dieselbe (Zelle) gegangen; hiedurch wird aber das vorhin bestandene Gleichgewicht zwischen der passivirenden Wirkung des Stroms und der depassivirenden Wirkung der Zersetzungsflüssigkeit auf die positive Eisenelektrode gestört, und zwar zu Gunsten der ersteren Wirkung, was das Hervorrufen der Passivität des Eisens zur Folge haben muß.

Unschwer wird es nun auch seyn, die Wirkung zu begreifen, ausgeübt von einem Verbindungsdrahte, dessen Länge etwas beträchtlicher ist als die Länge des Drahtes, von dem so eben die Rede war. Bei Anwendung eines solchen längeren Drahtes tritt, obigen Angaben zufolge, die interessante Erscheinung ein, daß während der Dauer der Verbindung dieses Drahtes mit den Näpfchen in gewissen Zeitintervallen eine lebhafte Gasentwicklung an der negativen Elektrode mit einem Stillstande der Elektrolyse in der Zersetzungszone abwechselt.

Der in Rede stehende längere Draht schwächt nothwendig den Einfluß, welchen die Kette auf die positive Elektrode ausübt, in einem stärkeren Grade als dieß ein sonst gleicher, aber kürzerer Draht thut; die Passivität der positiven Elektrode muß daher bei Anwendung des längeren Drahtes rascher und stärker vermindert werden, als sie (die Passivität) es durch einen kürzeren Verbindungsdraht wird. Unter solchen Umständen steigert man daher die Oxydirbarkeit des Eisens zu einem höheren Grade als dieß bei Anwendung eines kürzeren Drahtes möglich ist. Dieser höhere Grad der Oxydirbarkeit des Metalles hat aber zur nothwendigen Folge, daß ein Strom durch die Zersetzungszone geht, der stärker ist als derjenige Strom, welchen man bei einem schwächeren Grade der Oxydirbarkeit des Eisens erhält. Dieser stärkere Strom muß aber die positive Elektrode zur chemischen Unthätigkeit bestimmen und die Unterbrechung der Elektrolyse zur endlichen Wirkung haben. Ist in der Zersetzungszone dieser Zustand der Ruhe eingetreten, so wird der Einfluß, den die Zersetzungsflüssigkeit auf die positive Elektrode daselbst ausübt, wieder größer seyn als derjenige, den die Kette auf diese Elektrode äußert; die Oxydirbarkeit des Eisens wird sich daher abermals bis zu dem Grade vermehren, bei welchem ein starker Strom durch die Zersetzungszone gehen kann. Kurz nach dem Eintritt dieses Stromes wird die Passivität des ge-

nannten Metalls auf's Neue hervorgerufen, in Folge hiervon die Entwicklung des Wasserstoffgases an der negativen Elektrode abermals unterbrochen; es wird die Passivität der positiven Elektrode nach einiger Zeit wieder aufgehoben, und so wechseln diese entgegengesetzten Zustände längere Zeit hindurch mit einander ab, bis endlich der Zustand der Ruhe ein dauernder wird.

Wüßte man nun fortwährend die Bedingungen genau zu erfüllen, unter welchen die Wirkung des Verbindungsdrahtes zu der Wirkung der Zersetzungsflüssigkeit auf die positive Eisenelektrode in einem bestimmten Verhältnisse stände, so könnte man den activen und positiven Zustand dieser Elektrode, oder, was dasselbe ist, die elektrolysirende Thätigkeit und Ruhe in der Zersetzungszelle auf die regelmässigste Weise mit einander abwechseln lassen. Es machen sich aber uns noch unbekannte Einflüsse geltend, welche dahin gehen, nach einiger Zeit diesen Wechsel von entgegengesetzten Zuständen aufzuheben und die positive Elektrode in dauernde Unthätigkeit zu versetzen.

Die Thatsache endlich, daß ein sehr langer Verbindungsdraht keine merkliche Wirkung auf die Vorgänge ausübt, die in der Zersetzungszelle stattfinden, bedarf nach den vorausgegangenen Erörterungen kaum einer weiteren Erklärung. In dem fraglichen Falle nämlich wird der Einfluß der Kette auf die positive Eisenelektrode verhältnißmässig nur wenig vermindert, d. h. die GröÙe des Uebergewichts dieses Einflusses über den Einfluß, den die Zersetzungsflüssigkeit auf das Eisen ausübt, wenn auch etwas verkleinert, doch nicht aufgehoben. Es muß somit unter diesen Umständen die Passivität der positiven Elektrode fortbestehen, wie dies geschieht, wenn der lange Draht die Quecksilbernäpfchen gar nicht verbindet. Oeffnet man die Kette, während die Näpfchen durch den besagten Draht verbunden sind, und schließt man dieselbe nach einigen Augenblicken

wieder, so muß die Gasentwicklung an der negativen Elektrode oder die Oxydirbarkeit der positiven Elektrode etwas länger dauern, als dies in dem Falle geschieht, wo von dem Verbindungsdraht gar kein Gebrauch gemacht wird. Denn in ersterem Falle muß der beim Schließens der Kette durch die Zersetzungsflüssigkeit gehende Strom schwächer seyn als es der Strom ist, der im zweiten Fall durch dieselbe Flüssigkeit geht. Jener schwächere Strom wird daher auch längere Zeit bedürfen, um die positive Elektrode wieder passiv zu machen, als die Zeit nothwendig ist für den stärkeren Strom, um die gleiche Wirkung hervorzubringen.

Es bleibt mir noch übrig, eine Thatsache in nähere Erörterung zu ziehen, welche, nach meinem Dafürhalten, ein nicht kleines theoretisches Interesse besitzt und zu einer ziemlich wichtigen Folgerung führt. Es ist weiter oben erwähnt worden, daß keine merkliche Entwicklung von Wasserstoffgas an der negativen Elektrode stattfindet, falls man gewöhnliches Eisen zur positiven Elektrode macht und mit demselben die Kette schließt. Die unter diesen Umständen in der Zersetzungszone stattfindende Elektrolyse ist beinahe eben so unmerklich als sie es seyn würde, wenn Platin oder Gold als positive Elektrode functionirte. Wie bereits bemerkt worden, tritt das Eisen unter den angegebenen Umständen in den chemisch-unthätigen Zustand, wird passiv in dem Augenblick, wo es in die verdünnte Schwefelsäure taucht, und es liegt, wie wir gesehen haben, eben in diesem eigenthümlichen Zustand des genannten Metalls der nächste Grund, weshalb kein Strom durch die Kette kreist, hinreichend stark, um selbst im Augenblick des Schließens derselben eine wahrnehmbare Wasserelektrolyse zu verursachen. So lange nun die positive Eisenelektrode unter dem ganzen Einflusse der Kette steht, so lange dauert auch die Passivität des Eisens fort, und eben so lange tritt keine merkliche Elektrolyse in der Zersetzungszone ein. Ver-

bindet man aber die Zuleitungsdrähte der Kette, oder, was dasselbe ist, die so oft erwähnten Quecksilbernäpfschen durch einen gehörig langen Draht, so tritt eine wahrnehmbare und ziemlich stetig bleibende Wasserstoffgasentwicklung an der negativen Elektrode ein, es wird das positive Eisen oxydirbarer und geht somit ein Strom durch die Zersetzungszone, stärker als derjenige, welcher die gleiche Zelle durchlief, während die Näpfschen außer Verbindung standen. Wenn nun bisher die Passivität als die Wirkung eines Stromes betrachtet wurde, so scheint mir aus den so eben besprochenen Thatfachen hervorzugehen, daß eine solche Ansicht nicht zulässig ist, und die chemische Unthätigkeit der positiven Eisenelektrode einer andern Ursache als einem wirklichen Strome von bestimmter Intensität zugeschrieben werden muß; denn sonst wäre es unmöglich die paradoxe Folgerung zu vermeiden, daß ein schwächerer Strom eine größere Wirkung verursachte als dieß ein stärkerer zu thun vermöchte. Wäre nämlich die fragliche Passivität wirklich der Effect eines Stromes, dessen Intensität nicht unterhalb eines gewissen Grades fallen dürfte, und würde die Stetigkeit dieser Passivität abhängig seyn von der Fortdauer eines Stromes von der eben erwähnten Beschaffenheit, so ist klar, daß unter den angegebenen Umständen die positive Eisenelektrode weder in den passiven Zustand treten, noch einmal denselben besitzend, darin zu verharren vermöchte. Eine weiter oben angeführte Thatfache stellt die Richtigkeit dieser Folgerung außer allen Zweifel. Sind nämlich die Quecksilbernäpfschen durch einen Kupferdraht, z. B. von sechs Fufs Länge und einer halben Linie Dicke, verbunden, und geht vom negativen Näpfschen aus ein Platindraht in die Zersetzungsflüssigkeit, so wird ein Eisendraht, dessen eines Ende man erst in das positive Näpfschen, und dessen anderes Ende man hierauf in die erwähnte Flüssigkeit taucht, nicht passiv; es findet unter diesen Umständen eine merkliche

Was-

Wasserstoffgasentwicklung an der negativen Platinelektrode statt, und geht durch die Zersetzungszelle ein Strom, stärker als derjenige, welcher letztere durchläuft, im Falle die Näpfchen unverbunden sind.

Wenn es nun aus thatsächlichen Gründen kaum mehr bezweifelt werden dürfte, daß die nächste Ursache der Erregung und der Erhaltung der Passivität des Eisens nicht in einer wirklichen Volta'schen Strömung liegt, so fragt es sich, worin dann jene Ursache zu suchen sey?

Bei dem jetzigen Zustande unseres Wissens ist es vielleicht noch nicht möglich eine genügende Antwort auf die gestellten Fragen zu geben, indess scheinen mir doch die bisher besprochenen Thatsachen einigen Aufschluß über den in Rede stehenden Gegenstand zu geben.

Die elektromotorische Beschaffenheit der Kette, mit der meine Versuche angestellt wurden, war so, daß sie einen äußerst bedeutenden Strom in Circulation setzte, sobald das Metallpaar durch ein Medium verbunden wurde, das verhältnißmäßig einen nur geringen Leitungswiderstand darbot. Wurden die Metalle der fraglichen Kette z. B. durch einen mehrere Zoll langen und eine halbe Linie dicken Platindraht verbunden, so gerieth dieser beinahe augenblicklich in lebhaftes Glühen. Bewerkstelligte ich die Schließung der Kette durch die Spirale eines Elektromagneten, so wurde der Anker des letzteren durch eine Belastung von drei Centnern noch nicht abgerissen u. s. w.

Befindet sich nun zwischen den Elektroden einer so beschaffenen Kette selbst nur die allerdünnste Schicht von wässriger Schwefelsäure, so wird hierdurch ein so großer Widerstand veranlaßt, daß trotz des großen elektromotorischen Vermögens der Kette nur ein äußerst schwacher Strom zur Circulation gelangen kann. Wie schwach nun aber auch der unter solchen Umständen eintretende Strom seyn mag, so besteht doch fortwährend an den Elektroden der Kette die Tendenz, einen

starken Strom durch die Zersetzungszelle zu schicken; denn die Stärke des Stromes vermehrt sich, sobald der zwischen den Elektroden wirkende Widerstand auf irgend eine Weise vermindert wird.

Je nach der Stärke der elektromotorischen Kraft einer Kette und je nach der Gröfse des in der Kette stattfindenden Widerstands mufs also auch in den Elektroden eine bestimmte Tendenz zur Stromerzeugung vorhanden seyn. Nennen wir nun den Zustand der Elektroden, in welchem sie einen Strom hervorzurufen streben, einen solchen aber in Folge der auf sie einwirkenden Widerstände nicht zu Stande zu bringen vermögen, »Spannung,« so werden die Elektroden verschiedener Ketten auch verschiedene Grade von Spannung haben müssen. Die oben angeführten Thatsachen scheinen mir nun der Vermuthung Raum zu geben, dafs die Passivität, welche das Eisen als positive Elektrode einer Kette in verdünnter Schwefelsäure erlangt, vielmehr die Wirkung einer solchen Spannung von bestimmtem Grade, als der Effect eines zur Wirklichkeit gekommenen Stromes sey.

Diese Ansicht erklärt nach meinem Dafürhalten ziemlich genügend die Thatsache, dafs die bestehende Passivität der positiven Eisenelektrode aufgehoben wird, wenn man die Quecksilbernäpfchen durch einen Kupferdraht von bestimmter Länge und Dicke unter einander verbindet. In diesem Falle mufs offenbar die erwähnte Spannung des positiven Eisens geschwächt werden, da der fragliche Verbindungsdraht seines geringen Leitungswiderstandes halber es gestattet, dafs ein bedeutender Theil die elektromotorischen Kräfte der Kette zur Thätigkeit, oder dafs ein starker Strom zur wirklichen Circulation gelangt.

Ist aber ein bestimmter Grad von besagter Spannung erforderlich, damit die Oxydirbarkeit der positiven Eisenelektrode bis auf einen gewissen Grad vermindert

oder das Metall passiv werde, so ist klar, daß sich dieser Passivitätsgrad vermindern muß, sobald man durch irgend ein Mittel jene Spannung verkleinert. Diese Schwächung wird nun eben bewerkstelligt durch den Draht, der die Quecksilbernäpfchen verbindet. Hat aber die positive Eisenelektrode einen bestimmten Grad von Oxydirbarkeit wieder erlangt, so kann und muß dann, gemäß den weiter oben angeführten Thatsachen, ein Strom durch die Zersetzungszelle gehen, stärker als der Strom, welcher durch die positive Eisenelektrode ging, bevor die Näpfchen durch den Draht verbunden waren.

Es ist unschwer einzusehen, daß nicht nur die eben besprochene Thatsache, sondern auch alle die oben erwähnten Erscheinungen ¹⁾ sich leicht aus der zuletzt entwickelten Hypothese erklären lassen. Befindet sich z. B. die positive Eisenelektrode im passiven Zustande und wird derselbe durch das Oeffnen der Kette aufgehoben, so hat, meiner Hypothese gemäß, diese Zustandsveränderung ihren nächsten Grund darin, daß die besagte Elektrode die Spannung, welche die Passivität bedingt, in dem Augenblick verliert, wo die Kette geöffnet wird. Schließt man letztere wieder, so wird auch der eigenthümliche Spannungszustand wieder in der Elektrode erregt, und tritt mit ihm die frühere chemische Unthätigkeit des Eisens wieder ein. Letzteres geschieht allerdings, vielleicht in Folge einer Art von Trägheit, nicht im Moment des Schließens der Kette selbst, sondern kurze Zeit nachher, woher es kommt, daß die Wasserstoffgasentwicklung an der negativen Elektrode noch einige Augenblicke nach erfolgter Schließung des Volta'schen Kreises fort dauert.

Setzt man überhaupt in den gegebenen Erklärungen

- 1) Die einzige der oben angeführten Angaben, welche sich nicht befriedigend nach dieser Hypothese erklären läßt, scheint mir diejenige zu seyn, gemäß welcher die Elektrolyse unter gegebenen Umständen stoßweise oder in Pulsationen stattfindet.

S.

anstatt Strom, Spannung, so sind dieselben ganz meiner Hypothese gemäß.

Es ist nun allerdings Thatsache, daß die chemische Unthätigkeit des Eisens selbst auch dann noch fortbesteht, wenn durch dieses Metall, als positive Elektrode functionirend, ein Strom geht, der stark genug ist, um eine sehr lebhaftete Elektrolyse in der Zersetzungszelle zu bewerkstelligen. Es tritt, wie dieß meine früheren Versuche zur Genüge gezeigt haben, ein solcher Fall ein, wenn das Eisen einer kräftigen Säule als positive Elektrode dient, und als solche in eine wasserhaltige Sauerstoffsäure eintaucht. Wie mir scheint, steht aber diese Thatsache in keinem Widerspruche mit der Annahme, daß die Passivität der positiven Eisenelektrode die Wirkung eines eigenthümlichen Spannungszustandes des Metalles sey. Denn wenn auch in einer solchen Säule der circulirende Strom sehr stark ist, so ist doch, wenn ich mich so ausdrücken darf, der Zustand der fraglichen Spannung, in welchem sich die Elektroden der Säule befinden, nur zum kleineren Theil aufgehoben; weil die in ihr (der Säule) vorhandenen Leitungswiderstände im Verhältniß zu den vorhandenen elektromotorischen Kräften dieser Säule immer noch sehr groß sind, wie gut auch sonst das Leitungsvermögen des Elektrolyten ist, welcher sich zwischen den Elektroden befindet. Die nämliche Ursache, die nach unserer Meinung die Passivität des Eisens in der einfachen Kette hervorruft, ist es also auch, die in der Säule wirksam ist, und welche die chemische Unthätigkeit des Metalls veranlaßt.

Daß übrigens in manchen Fällen die Erregung und Fortdauer der Passivität des Eisens nicht von einer wirklichen Volta'schen Strömung herrührt, erhellt deutlich aus der Thatsache, daß Eisen passiv wird, und passiv bleibt in sehr concentrirter Salpetersäure, und daß dieses Metall, einmal durch irgend ein beliebiges Mittel passiv geworden, in seinem eigenthümlichen Zustand ver-

harrt, wenn es in Salpetersäure gebracht wird, in der sich gewöhnliches Eisen mit Lebhaftigkeit auflösen würde.

Ich behalte mir vor, in einer späteren Abhandlung die Resultate meiner neuesten Untersuchungen über die Passivität des Eisens mitzutheilen, und bei diesem Anlasse dann in die nähere Erörterung der Frage einzutreten: ob der passive Zustand des Eisens in allen Fällen, wo wir ihn beobachten, von einer und eben derselben Ursache herrühre? Für jetzt genügt es mir, die Aufmerksamkeit der Physiker auf eine Anzahl neuer Erscheinungen hingelenkt zu haben, welchen, nach meinem Urtheile, eine nicht ganz geringe theoretische Wichtigkeit zukommt ¹⁾.

V. *Eine Methode, die Constanten der Volta'schen Ketten zu bestimmen; von M. H. Jacobi.*

(Aus dem Bulletin der St. Petersburger Academie, T. X p. 257.)

Bekanntlich können die Constanten Volta'scher Ketten, nämlich elektromotorische Kraft und Leitungswiderstand, aus zwei Beobachtungen der Stärke des Stromes, leicht abgeleitet werden. Indessen fehlt es uns bis jetzt noch an einem Instrumente, das allen Anforderungen entspräche, die an derartigen Messungen zu machen wären. Die von Lenz und mir häufig angewandte Nervander'sche Tangentenbussole, nach einer bis jetzt noch nicht beschriebenen Construction, würde vor allen den Vorzug verdienen, wenn sie nicht bis jetzt noch einigen Mängeln unterläge. Diese werden aber hoffentlich beseitigt werden, wenn Hr. Nervander, wie er versprochen, die Theorie seines Instrumentes gegeben, und die

1) Vorgetragen in der naturforschenden Gesellschaft zu Basel, den 28. April 1842.

Regeln aufgestellt haben wird, wonach das Verhältniß der Theile angeordnet werden müsse, damit, ohne zu viel von der Empfindlichkeit aufzuopfern, das Gesetz der Tangenten auch noch bei den größeren Deviationen über 30° oder 40° hinaus bestehe. Ein lästiger Umstand ist übrigens der, dafs zu viel von der Vertheilung des Magnetismus in der Nadel abhängt, ein Einflufs, welcher der Natur der Sache nach schwer zu eliminiren seyn wird.

Die *Sinusbussole* unterliegt dieser Unbestimmtheit des Gesetzes weniger, und kann, wenn der Multiplicator auf eine angemessene Weise eingerichtet ist, auch für stärkere Ströme gebraucht werden; indessen sind die Messungen mit ihr langweilig, weil man die Nadel immer mit dem Multiplicator verfolgen mufs, und so die Beobachtungen eine ungleich gröfsere Zeit erfordern, als die mit der Tangentenbussole ¹⁾. Für gewisse Arbeiten

- 1) Der Aufwand von Zeit und Mühe, welchen der Gebrauch der Sinusbussole mit sich führt, ist meines Erachtens, neben den grofsen Vorzügen, die dieses Instrument vor allen ähnlichen behauptet, von keinem Belang. Hat man erst einige Uebung im Einstellen erlangt, so kann man es, erst aus freier Hand, dann mittelst der Schraube, in zwei, höchstens drittehalb Minuten ganz bequem vollziehen, und so viel Zeit, sollte ich denken, müfste schon immer zu einer genauen Beobachtung übrig seyn. Ich kann nicht glauben, dafs das neue Messverfahren des Hrn. Verf., welches denn doch auch bei jeder Beobachtung eine Einstellung verlangt (und, beiläufig gesagt, nicht auf alle galvanometrischen Probleme anwendbar ist) minder mühsam und zeitraubend seyn sollte. Selbst unbeständige Ströme lassen sich in ihrem Verlaufe noch recht gut mit der Sinusbussole verfolgen, sobald nur die Aenderung ihrer Stärke nicht zu rasch geschieht (in welchem Falle übrigens eine Messung, wenn sie überhaupt noch möglich ist, doch schwerlich grofsen Werth haben kann), und zugleich der Durchmesser der Scheibe, in deren gekerbten Rand die Schraube eingreift, nicht zu grofs ist gegen die Ganghöhe dieser. Wäre letzteres der Fall, so würde sich allerdings die feine Drehung des Instruments, ohne sonstigen Vortheil, nur sehr langsam bewerkstelligen lassen.

Es ist übrigens ein Leichtes, die Sinusbussole so einzurichten, dafs sie die (sogenannte) Tangentenbussole in sich vereinigt. Und diese Vereinigung macht eigentlich das letztere Instrument erst vollkommen,

halte ich sie sogar für unbrauchbar, z. B. wenn davon die Rede ist, den Strom während des Ganges einer elektromagnetischen Maschine zu messen. Die Becquerel'sche *Wage* kann nur zu partiellen Zwecken dienen, und es wäre am Ende wirklich am vortheilhaftesten den Werth der Grade einer gut construirten Bussole auf empirischem Wege durch gleichzeitige elektrolytische Zersetzungen zu bestimmen, wenn nicht die ursprüngliche Arbeit, sobald sie mit allen, einer größeren Genauigkeit entsprechenden Vorsichtsmafsregeln ausgeführt werden soll, eine zu mühsame wäre.

Unter diesen Umständen wäre es vortheilhaft, wenigstens die Bestimmung der Constanten, unabhängig von der Messung der Ströme machen und mit jeder beliebigen Bussole vornehmen zu können, deren Gesetz eben nicht bekannt ist. Hr. Poggendorff hat in zwei neuerdings publicirten Abhandlungen zwei Methoden bekannt gemacht, um gewisse Verhältnisse der Constanten zweier verschiedenen Volta'schen Combinationen, auf eine einfache Weise zu bestimmen. Diese Methoden wären gewifs recht brauchbar, wenn sie nicht, wie der Verfasser

indem man dann in den Stand gesetzt ist, dasselbe, nach der von mir im sechsten Hefte dieses Jahrgangs beschriebenen Methode, für jegliche Gestalt des Drahtgewindes mit Genauigkeit zu graduiren und zu Messungen bis zu den Gränzen des Quadranten brauchbar zu machen. Freilich gewährt das Instrument, so angewandt, nicht den Grad von Genauigkeit und Empfindlichkeit, welchen es als Sinusbussole besitzt, besonders nicht bei grofsen Ablenkungswinkeln, wo er sich bei letzterer in dem Maafse steigert, dafs man z. B. bei 85° Ablenkung, wenn die Ablesung auch nur bis zu ganzen Minuten reicht, noch fast $\frac{1}{40000}$ der Kraft wahrnehmen und selbst messen kann, wenn, was bei kleineren Ablenkungen nur nach längeren Zwischenzeiten nöthig ist, auf die täglichen Variationen der erdmagnetischen Declination und Intensität Rücksicht genommen wird; — allein dafür bietet die Anwendung eines feststehenden Drahtgewindes eine wenigstens theilweise Entschädigung, indem man nicht nur der Einstellungen überhoben ist, sondern auch, ohne weitere Hülfsmittel, über eine sehr umfangreiche Skale zu verfügen hat.

P.

auch gleich selbst nachgewiesen hat, auf einem fehlerhaften Principe beruhen ¹⁾). Es genügt nämlich keineswegs, mit einer mathematisch-physikalischen Formel, gewisse algebraische Umwandlungen vorzunehmen, und deren Resultaten die eben bequeme Deutung zu geben, wenn nicht die Formel so umfassend ist, daß sie ihr Correctiv für alle Fälle und alle veränderlichen Elemente in sich trägt. Bezeichnen wir z. B. die elektromotorischen Kräfte zweier Volta'schen Combinationen mit A und A' , so kann der Natur der Sache nach der Ausdruck $A - A'$ gar nicht existiren, da mit dem quantitativen Unterschiede, dem relativen Gegensatze der dadurch bezeichnet werden soll, zugleich ein qualitativer Unterschied oder ein absoluter Gegensatz hervortritt. Das $+A'$ nämlich bezeichnet die elektromotorische Kraft einer gewöhnlichen Kette, an deren positivem Elemente sich Oxygen, an deren negativem Elemente sich Hydrogen entwickelt. Die Kette, welche mit $-A'$ bezeichnet wird, ist *desßhalb* eine ganz andere wie die frühere, weil ihre elektrolytischen Beziehungen nicht mehr normal sind, sondern sich rein umgekehrt haben. Hydrogen wird am Zink entwickelt und das Kupfer wird oxydirt. Solches specifische Verhalten tritt zwar auch bekanntlich bei einfachen Ketten auf, und

- 1) Fehlerhaft ist das Princip wohl nicht zu nennen; aber es wird durch Umstände, die indess nur als secundär betrachtet werden können, in seiner Anwendung beeinträchtigt und beschränkt, und das ist's, was ich selbst glaube umständlich genug dargethan zu haben. Hoffentlich werden die Physiker mir indess kein Verbrechen daraus gemacht haben, daß ich die Theorie auf einen Fall anwandte, wo sie zwar keine ganz befriedigende Zahlenwerthe liefern konnte, doch aber im Allgemeinen ihre Richtigkeit bewährte, und zugleich Erscheinungen näher kennen lehrte, die interessant genug sind, um weiter verfolgt zu werden. Ich selbst gedenke desßhalb noch später auf den Gegenstand zurückzukommen, und will hier nur bemerken, daß die strenge Anwendbarkeit des Principis auf hydro-galvanische Ketten (bei magneto-elektrischen kann sie wohl von vorn herein keinem Zweifel unterliegen) bis jetzt vorzüglich daran scheiterte, daß die Messungen nicht rasch genug, nicht momentan ausgeführt werden konnten. P.

scheint durch einen allmählig fortschreitenden quantitativen *Rückgang* vorbereitet zu seyn, indessen hat Fechner nachgewiesen, daß die Veränderungen der elektromotorischen Kraft, die wir gegenwärtig gewöhnlich mit Polarisation bezeichnen oder dieser zuschreiben, sich sprungweise äußern; und obgleich dessen experimentelle Beweise weder befriedigend noch erschöpfend genannt werden können, so hat es doch eine große Wahrscheinlichkeit für sich, daß es so sey; denn alle qualitativen Veränderungen in der physikalischen und chemischen Natur sind wir gewohnt nur eben auf solche Weise vor sich gehen zu sehen. Gleich im Beginne meiner hiesigen Arbeiten hatte ich Versuche angestellt, um eine Ansicht über die Vorzüge der Platin-Zink-Kette vor der Kupfer-Zink-Kette in gewöhnlicher verdünnter Schwefelsäure dadurch nachzuweisen, daß ich beide in entgegengesetzter Richtung mit einander verband. Aber die Schwankungen in der Stärke des Stromes, ja sogar die Umkehrungen in dessen Richtung, die hiebei stattfanden, ließen mich zu keinem Resultate kommen. Ich unterliefs auch eine Publication dieser Versuche, weil die Methode sich als fehlerhaft erwiesen hatte, und die Deutung, warum sie es sey, ganz nahe auf der Hand lag.

In einem Aufsatze, den ich der Academie in der Sitzung vom 3. September v. J. präsentirt hatte, habe ich eine Methode angegeben, um mit einer gewöhnlichen Bussole, bei der man das Gesetz nicht kennt, wonach die Ablenkung der Nadel von der Stärke des Stromes abhängig ist, die Verhältnisse der elektromotorischen Kräfte verschiedener Volta'schen Combinationen durch meinen Widerstandsregulator zu bestimmen ¹⁾. Von diesem In-

1) Vergl. Ann. Bd. LIV S. 347. — Ich erlaube mir dabei zu erinnern, daß ich dieselbe (oder wenigstens eine im Princip mit ihr identische) Methode anwandte, ehe sie dem Hrn. Verfasser von Hrn. Wheatstone mitgetheilt wurde. Man sehe Annalen, Bd. LII S. 526. P.

strumente, das ich seitdem Volt'agometer genannt habe, und dessen Construction durch die HH. Lenz und Nervander bedeutend verbessert worden ist, habe ich in der vorigen Sitzung unserer Klasse eine neue Zeichnung und Beschreibung gegeben. Die früher angewandte und erwähnte Methode diente zwar zur Bestimmung der elektromotorischen Kräfte, nicht aber zur Bestimmung der Leitungswiderstände. Dieses Element und dessen Modification steht zwar mehr in unserer Gewalt, ist aber nicht minder wichtig und wesentlich als das andere. Zuerst erfordert mein Verfahren, eben so wie das Ohm'sche, eine genaue, ein für allemal zu machende Bestimmung der constanten, in dem Volta'schen Kreise befindlichen Leitungswiderstände, z. B. des Multiplicators, der Zuleitungsdrähte u. s. w. Dann außerdem die Bestimmung noch eines oder mehrerer Hilfsdrähte. Alles wird, wie es sich von selbst versteht, in Windungen des Volt'agometers ausgedrückt. Ist nun A die elektromotorische Kraft und λ der Leitungswiderstand des Plattenpaares, bezeichnet l die Summen der Leitungswiderstände des Multiplicators, der Zuleitungsdrähte und der Anzahl Windungen des *Agometers*, die hinzugefügt werden müssen, um die Nadel auf einen bestimmten Ablenkungswinkel α zu erhalten; bezeichnet ferner L einen Hilfsdraht, welcher als Nebenschließung die Kette unmittelbar schließt, so ist der Theil des Stromes, der durch den Multiplicator geht:

$$\frac{AL}{\lambda(l+L)+lL} = \varphi(\alpha) \dots\dots\dots (I)$$

Hebt man die Nebenschließung auf und führt durch Drehung des *Agometers*, der sich mit in der Kette befindet, noch einen solchen Leitungswiderstand x hinzu, dafs die Nadel wieder dieselbe Ablenkung α zeigt, so erhält man:

$$\frac{A}{\lambda+l+x} = \varphi(\alpha) \dots\dots\dots (II)$$

woraus sich ergibt:

$$\lambda = \frac{xL}{l} \dots \dots \dots (III)$$

Haben für eine andere Kette dieselben Buchstaben dieselbe Bedeutung, so erhält man:

$$\lambda' = \frac{x'L}{l'} \dots \dots \dots (IV)$$

und ferner:

$$A : A' = \lambda + l + x : \lambda' + l' + x' \dots \dots (V)$$

wodurch das Verhältniß der elektromotorischen Kräfte gegeben ist. Man muß darauf aufmerksam seyn, daß x , x' nur die hinzugefügten, und nicht die an der Theilung abgelesenen Windungen des *Agometers* bedeuten. Richtet man durch Drehung des letzteren die Ablenkung α so ein, daß die Nadel gerade über einem Theilstriche steht, so kann man eine viel größere Genauigkeit der Beobachtung erlangen, die bei 5- bis 6zölligen Kreisen bis auf eine Minute verbürgt werden kann, wenn die Spitze des Zeigers, welchen die Nadel trägt, hinlänglich fein ist. Die auf diese Weise zu machenden Messungen sind sehr expeditiv, besonders wenn ein Gehülfe das *Agometer* dreht und abliest.

Zur vorläufigen Prüfung dieser Methode habe ich eine Grove'sche Platin-Zink-Kette, eine Daniell'sche Kupfer-Zink-Kette und dann beide hinter einander combinirt mit einander verglichen. Die Ablenkung betrug etwa 20° , die zur Ladung gebrauchte Schwefelsäure hatte 1,17 spec. Gewicht, die Nebenleitung L war $=2,367$ und der Widerstand des Multiplicators und der Zuleitungsdrähte bis zum Nullpunkte des *Agometers* $=10,840$.

Daniell'sche Kupfer-Zink-Kette.

No. der Versuche	l	x	$\lambda = \frac{Lx}{l}$	$\lambda + l + x$
I.	13,768	6,251	1,075	21,094
II.	13,731	6,244	1,076	21,051
III.	13,722	6,228	1,074	21,024
IV.	13,687	6,233	1,078	20,998
Mittel aus den 4 Beobachtungen			1,076	21,042

Grove'sche Platin-Zink-Kette.

No. der Versuche	l'	x'	$\lambda' = \frac{Lx'}{l'}$	$\lambda' + l' + x'$
I.	27,206	7,425	0,646	35,277
II.	27,187	7,392	0,644	35,223
III.	27,162	7,370	0,642	35,174
IV.	27,148	7,340	0,640	35,128
Mittel aus den 4 Beobachtungen			0,643	35,201

P. Z. $\sqrt{\quad}$ K. Z.

No. der Versuche	l''	x''	$\lambda'' = \frac{Lx''}{l''}$	$\lambda'' + l'' + x''$
I.	32,716	21,303	1,541	55,560
II.	32,928	20,988	1,509	55,417
III.	32,921	20,869	1,505	55,295
IV.	32,867	20,824	1,505	55,196
Mittel aus den 4 Beobachtungen			1,515	55,389

Aus der Rechnung ergäbe sich:

$$\lambda + \lambda' = \lambda'' = 1,719,$$

aus der Beobachtung aber:

$$\lambda'' = 1,515$$

ferner aus der Rechnung:

$$A + A' = A'' = 56,243,$$

aus der Beobachtung aber:

$$A'' = 55,389.$$

Diese an sich unbedeutenden Unterschiede würden

vielleicht noch mehr verringert worden seyn, wenn auf die in meinem vorigen Aufsätze angedeutete Correction der Windungen Rücksicht genommen wäre; indessen zeigt es sich auch hier, was ich in der bei weitem größten Zahl der mir vorgekommenen Fälle bemerkt habe, daß nämlich bei denselben Ketten mit der Zu- oder Abnahme des einen Elementes, bis auf eine gewisse Gränze hinaus, immer auch eine Zu- oder Abnahme des andern Elementes verbunden ist. Es findet sich sehr selten, und dann nur in den spätern Stadien der Wirksamkeit der Ketten, daß diese Beziehungen sich umkehren.

In einem früheren Aufsätze: »*Mesure comparative de l'action de deux couples voltaïques etc.*«, den ich der Academie bereits in der Sitzung vom 31. Januar 1840 mitgetheilt hatte ¹⁾, habe ich gezeigt, auf welche Weise allein praktische Folgerungen aus der Bestimmung der Constanten einer Kette gezogen werden können. Ich hielt es für genügend, den Gegenstand, obgleich er wichtig ist, nur angedeutet zu haben. Indessen bin ich veranlaßt doch einige Worte hinzuzufügen. Hr. Lenz und ich haben in einer von uns gemeinschaftlich abgefaßten Abhandlung, welche am 6. Juli 1838 gelesen worden ist, die verschiedenen Umstände untersucht, welche bei der Elektromagnetisirung des weichen Eisens vorkommen, und daraus die Formel entwickelt, für diejenige Anordnung, welche dem Maximo der Wirkung entspricht. Die Bedingungen derselben werden erfüllt, wenn der Leitungswiderstand der Batterie dem Leitungswiderstande des umwickelnden Schließungsdrahtes gleich ist. Dieser Satz ist später von Hrn. W. Weber von Neuem ausgesprochen worden. Es begreift sich, daß es sich hierbei nicht um eine bloße algebraische Behandlung der Ohm'schen Formel handelt, sondern daß, wie aus unserem Aufsätze

1) Annalen, Bd. L S. 510.

zu ersehen ist, eine Menge anderer Bestimmungen vorhergehen mußten, die, weil sie glücklicherweise sehr einfache Resultate hatten, später von andern so aufgenommen wurden als verstünden sie sich von selbst. Die Maxima der elektromagnetischen Effecte sind also des obigen einfachen Ausdruckes fähig; wollte man dagegen die Maxima der im Voltameter zu erhaltenden elektrolytischen Effecte auf diese Weise berechnen (Poggendorff, Jan. 1842, S. 47) und die Kette danach anordnen, so würde man ein falsches physikalisches Resultat erhalten, obgleich in der algebraischen Rechnung kein Verstoß begangen worden ist. Ich habe nämlich in einem Aufsätze *»über das chemische und magnetische Galvanometer«* (Bulletin vom 19. April 1839) ¹⁾ gezeigt, daß das Voltameter nicht mit einem Drahte von constantem Leitungswiderstande verglichen werden könne, indem *»die Aequivalenz zwischen flüssigen und festen Leitern nicht absolut ist, sondern von der Stärke des Stromes abhängt«* ²⁾. Die weiteren Versuche, die sich

1) Annalen, Bd. XXXXVIII S. 26.

2) Daß die sogenannte Polarisation, welche eben die Aequivalenz zwischen flüssigen und festen Leitern nicht absolut macht, von der Stärke (so wie von der Dauer) des Stromes abhängt, war wohl schon lange vor dem Hrn. Verf., namentlich durch Fechner's Versuche, bekannt, und konnte mir zur Zeit, da ich den angeführten Aufsatz schrieb, um so weniger unbekannt seyn, als ich bereits ein halbes Jahr zuvor aus eigener Erfahrung gelernt hatte, daß jenes complicirte Phänomen nicht bloß von der *Stärke und Dauer* des Stroms, sondern auch von der *Dichtigkeit* desselben, und, was selbst für meine früheren Versuche von Wichtigkeit ist, von dem gegenseitigen *Abstande* der Platten bedingt wird. — Bekannt mit allen diesen Erscheinungen, habe ich auch auf der vom Hrn. Verf. citirten Seite meines Aufsatzes gesagt: „Man kann für diese Aufgabe die Schwächung des Stroms, welche die Einschaltung des Voltameters hervorbringt, als Folge eines von letzterem verursachten constanten Widerstands ansehen, oder, wenn man daran Anstoß nähme, da in Wahrheit durch das Voltameter zugleich der Widerstand vermehrt und die elektromotorische Kraft geschwächt wird, sich statt dieses Instruments

in demselben Aufsatze befinden, bestätigen dieses Ergebniss vollkommen. Als ich mich damals viel mit Wasserzersetzung beschäftigte wäre mir ein bestimmtes Gesetz über die zweckmässigste Anordnung der Batterien und der Voltameter sehr willkommen gewesen. Die Polarisation der Elektroden liefs aber nur zu einigen empirischen Resultaten in dieser Beziehung gelangen.

Will man die Wirkung zweier Volta'schen Combinationen mit einander vergleichen, so kann es nur so geschehen, dafs man sich ihre gegebenen Gesamtoberflächen s , s' in so viel Plattenpaare z , z' zerschnitten denkt, dafs deren Leitungswiderstand dem andern in der Kette befindlichen und den Effect bedingenden Leitungswiderstand L gleich sey, oder dafs:

$$\frac{z^2 \lambda}{s} = \frac{z'^2 \lambda'}{s} = L.$$

In diesem Falle hat man für die Maxima der Stromestärken C_m und C'_m :

$$C_m = \frac{A\sqrt{s}}{2\sqrt{\lambda L}} \text{ und } C'_m = \frac{A'\sqrt{s'}}{2\sqrt{\lambda' L}}$$

oder:

$$C_m = \frac{Az}{2L} \text{ und } C'_m = \frac{A'z'}{2L},$$

woraus man die für gleiche Effecte erforderlichen Totaloberflächen, so wie die Anzahl der Elemente finden kann, worin sie zerschnitten werden müssen, um dem Maximum des Effects zu entsprechen. Es verhält sich hiernach immer *die Anzahl der Plattenpaare umgekehrt wie die elektromotorischen Kräfte*, und es folgt daraus ferner, *dafs die Zinkconsumtion in der ganzen Kette oder im Allgemeinen die elektrolytischen Actionen sich wie die Anzahl der Platten oder ebenfalls umgekehrt wie die*

*einen Draht von constantem und etwas beträchtlichem Widerstande in die Batterie eingeschaltet denken.*⁴⁶ — Ich habe nicht geglaubt, dafs nach einer so offenen Erklärung noch ein Mißverständnis möglich wäre.

P.

elektromotorischen Kräfte verhalten. Es ist also, wie ich schon früher für die elektromagnetischen Maschinen nachgewiesen habe, so auch für die andern Effecte in öconomischer Beziehung theoretisch immer vortheilhafter Volta'sche Combinationen zu wählen, bei denen die Erreger in einem stärkeren elektromotorischen Gegensatze stehen.

Nachtrag.

So eben mit der Correctur des obigen Aufsatzes beschäftigt, erhalte ich durch die Güte des Hrn. Poggen-dorff seinen in Bd. LV der Annalen befindlichen Aufsatz *„über die verbesserte Einrichtung des Voltameters u. s. w.“* Ich finde darin S. 290 angeführt, daß Herr Vorsselman de Heer und ich schon früher die Formel gegeben hätten, gemäß welcher der Strom einer Volta'schen Batterie von constanter Oberfläche der Platten das Maximum seiner chemischen Wirkung ausübt, wenn der Widerstand in der Zersetzungszelle gleich ist dem übrigen Widerstande in der Batterie. — In Bezug auf Hrn. Vorsselman de Heer lasse ich die Sache dahin gestellt, was aber mich betrifft, so habe ich diesen Satz nicht allein nie ausgesprochen ¹⁾, sondern, wie man
aus

- 1) Es ist auch von mir nicht behauptet worden, daß der Hr. Verfasser diesen Satz ausgesprochen habe. Ich habe denselben nur genannt, als Einen, der die in Rede stehende Formel früher aufgestellt habe, und hätte dies füglich unterlassen können, wenn mir damals Ohm's weit ältere Ansprüche (dessen „*galvanische Kette*,“ S. 188) gegenwärtig gewesen wären. Was die aus der Formel gezogene Folgerung betrifft, so ist sie lediglich die meine, die zu vertreten ich auch jetzt noch keinen Anstand nehme, da ich in dem Folgenden deutlich genug und fast auf jeder Seite gesagt habe, daß dergleichen Schlüsse nur unter der Voraussetzung gelten, „*die von jeder Zersetzungszelle bewirkte Schwächung des Stroms lasse sich, wenigstens annähernd, durch einen constanten Widerstand vorstellen*“ (A. a. O. S. 291.). Für Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure, eine

aus dem Obigen ersehen haben wird, auch gezeigt, daß man ihn nicht aussprechen dürfe.

Der nämliche Aufsatz des Hrn. Poggendorff erinnert mich bei Gelegenheit des Vorschlages: die Elektroden, die zur Entwicklung getrennter Gase dienen, mit Drahtnetzen zu umgeben, an einige früher gemachte Erfahrungen, die ich erzählen will, obgleich sie hiermit nur in entfernterem Zusammenhange stehen.

Bei meinen ersten galvanoplastischen Versuchen bediente ich mich häufig kupferner Kästchen mit durchlöcherter Boden und Seitenwänden, um den Vorrath von CuS Krystallen in der Flüssigkeit aufzuhängen. Diese Kästchen, die nirgends mit der Kette in Verbindung standen, fanden sich gewöhnlich nach einiger Zeit stellenweise zerfressen und aufgelöst, stellenweise aber mit reducirtem Kupfer bedeckt. Ich konnte mir dieses Phänomen nicht gleich erklären, und liefs es in Vergessenheit gerathen. Als ich meine Versuche in gröfserem Maafsstabe fortsetzte, liefs ich grofse Behälter aus Kupfer oder Bleiplatten anfertigen, um darin die Reductionen vorzunehmen. Auch hier fanden sich regelmäfsig nach mehreren Tagen Boden oder Seitenwände stellenweise zerfressen, stellenweise aber, und zwar in scharfer Begrenzung, mit reducirtem Kupfer bedeckt. Die gehörige Vorsicht war gebraucht worden, um die Auflösung von CuS recht neutral zu erhalten, so wie auch jede Berührung des Kastens mit den Elektroden zu vermeiden. Indessen ergab eine nähere Untersuchung, daß die oxydirten Stellen immer der Kathode, die reducirten aber immer der Anode zunächst lagen, und hiermit war auch die Erklärung des Phänomens gegeben. Es ergibt sich näm-

Combination, die der Hr. Verf. beim Worte „chemische Wirkung“ immer allein im Sinne zu haben scheint, würde freilich eine solche Voraussetzung sehr unrichtig seyn, aber für Platten von unamalgamirtem Zink in solcher Säure stellt sie sich mit grofser Annäherung als richtig dar, wie ich diefs hinreichend gezeigt zu haben glaube. P.

A *C* lieh aus dem beigegeführten Schema, wo *A* und *C* die Elektroden, *K* aber die indifferente Kupferplatte bezeichnet, daß ein Theil des Stromes durch die letztere aufgefangen und fortgeleitet wird. Wo die Richtung des Stroms, also die Spitze des Pfeils, hintrifft, findet Reduction, wo

der Strom sich aber von der Platte abwendet, Oxydation statt. Die Anwesenheit von Metallen oder andern Leitern in elektrolytischen Flüssigkeiten ist also keineswegs gleichgültig. Es kann sich an dieses Phänomen manche interessante Betrachtung knüpfen. Eine Kupferplatte z. B., die in einer Kupfervitriollösung als Zwischenplatte zwischen die Elektroden gebracht wird, repräsentirt gewissermaßen ein organisches Individuum; denn sie ist einem immerwährenden Wechsel der Substanz unterworfen und bleibt doch immer dieselbe. Kaum dürfte in der anorganischen Natur ein ähnliches Beispiel aufzuweisen seyn.

Ich will noch ein anderes Factum erzählen, das vielleicht ebenfalls hierher gehört, und dessen ich mich mit Vergnügen erinnere, weil es mir Veranlassung gab den Graphit in die Galvanoplastik einzuführen, um dadurch metallische Oberflächen zu ersetzen. Ich hatte eine mächtige Daniell'sche Batterie von mehr denn 400 Plattenpaaren construiren lassen. Um Raum zu sparen hatte ich mich, was ich freilich jetzt nicht mehr als zweckmäfsig erkenne, sehr enger, viereckiger, kupferner Kasten bedient, in welchen sich noch engere Zellen befanden, die aus zwei porösen Thonplatten zusammengekittet waren. Beim Experimentiren mit dieser Batterie fand sich die Wirkung außerordentlich ungleich, und eine nähere Untersuchung ergab, daß mehrere dieser Thonplatten so hart gebrannt waren, daß der Strom dadurch einen sehr beträchtlichen Widerstand erfuhr. Es mußte daher eine Prüfung jedes einzelnen Kastens vorgenommen werden, und ich beauftragte meinen Gehülfen die brauchbaren

Thonkasten mit einem *G*, die unbrauchbaren aber mit einem *S* durch *Bleistift* zu bezeichnen. So hatte ich eine wirklich vortreffliche Elitenbatterie gebildet, mit welcher ich im Stande war zu arbeiten. Nach einiger Zeit fand es sich, daß bei einigen dieser Thonkasten das *G* sich vollständig mit Kupfer bedeckt hatte, was in der That ein recht glücklicher Zufall war, da es mich auf das erwähnte, practisch sehr wichtige Resultat, hinsichtlich des Graphits, geführt hat. Haben mir nun diese und ähnliche Phänomene, die Bedeutung der Zwischenplatten klar und manche andere Umstände, die bei elektrolytischen Zersetzungen vorkommen, erklärlich gemacht, so muß ich geneigt seyn, auch die vorgeschlagenen Drahtnetze als partielle Zwischenplatten zu betrachten, die, abgesehen von der Schwächung des Stromes, die durch sie herbeigeführt wird, auch noch andere Nachtheile veranlassen können. Es muß nämlich an den Wänden dieser Netze, der Kathode gegenüber, sich Oxygen, der Anode gegenüber aber Hydrogen, nach Umständen in größeren oder geringeren Quantitäten entwickeln. Hierdurch würden die Gase verunreinigt und die Messungen unsicher gemacht. Würde man sich aber zu solchen Drahtnetzen oxydirbarer Metalle bedienen, so würde eine baldige Zerstörung derselben stattfinden. In wiefern die Versuche des Hrn. Poggendorff diese Ansicht bestätigen oder widerlegen werden, wird derselbe uns gewiß nicht lange vorenthalten¹⁾.

- 1) Um dieser Aufforderung zu willfahren, bemerke ich, daß es mir nicht in den Sinn gekommen ist, Platinnetze für saure, oder Eisen-netze für alkalische Flüssigkeiten vorzuschlagen, weil diese allerdings den vom Hrn. Verf. hervorgehobenen zweifachen Nachtheil mit sich führen würden. Ich habe gemeine Messingnetze angewandt, die von schwacher Säure oder Kalilauge nur wenig angegriffen werden, und auch der Wirkung des Stroms, wenigstens wenn er keine zu große Stärke besitzt, längere Zeit widerstehen, ohne die bezeichneten Nachtheile darzubieten. Freilich werden sie mit der Zeit zerstört, und geben zu einem Kupferniederschlag an der negativen Platte Anlaß;

Erscheinen nun solche Drahtnetze für die Sicherheit der Messung mindestens gefährlich, so glaube ich dagegen sie würden, wenn man sie aus dünnem Platindrahte anfertigte, mehr leisten, wenn man sie vielmehr als Elektroden gebrauchte. Wahrscheinlich würde bei ihnen die Polarisation in viel geringerem Maasse auftreten als bei vollen Platten; so wenigstens sollte man nach Analogie der aus Drahtnetzen bestehenden Batterien schliessen. Diese sind, wenn ich nicht irre, auf Grove's Vorschlag, seit Kurzem in England eingeführt, und zeigen, wie ich mich selbst überzeugt habe, eine wirklich bewundernswerthe Constanz.

allein beide Uebelstände sind bei der Wohlfeilheit des Materials und der langsamen Auflösung desselben von keiner grossen Bedeutung. Ich habe übrigens zu voltametrischem Behufe nicht blos Drahtnetze vorgeschlagen, sondern auch Haartuch und Leinwand, Stoffe, deren Anwendbarkeit in den geeigneten Flüssigkeiten der Hr. Verf. hoffentlich nicht in Zweifel ziehen wird, wiewohl er uns darüber sein Urtheil vorenthalten hat. Ich für meine Person glaube sogar, dass leinene Gewebe in gewissen Fällen den Vorzug haben vor den porösen Thongefässen, obgleich diese, so wie sie in Berlin angefertigt werden, den englischen nichts nachgeben, und für die meisten Zwecke treffliche Dienste leisten. Ich glaube nämlich, auf ältere und neuere Erfahrung mich stützend, dass, bei grosser Stärke des Siroms, selbst in den Poren dieser Gefässe eine Wasserzersetzung eintreten und somit eine Verunreinigung der getrennten Gase stattfinden kann. Wie gering und für die gewöhnlichen Zwecke bedeutungslos diese Wasserzersetzung auch immer seyn mag, so kann es doch Fälle geben, wo es wünschenswerth ist, sie ganz zu unterdrücken, und das, glaube ich, wird nicht vollkommener erreicht, als durch Anwendung leinener Gewebe von zweckmässiger Grösse der Maschen. — Schliesslich will ich noch bemerken, um etwaigen Reclamationen zuvorzukommen, dass ich bei den Voltametern mit porösen Thoncyllindern nur die Form dieser Instrumente für mich in Anspruch nehme, nicht die Anwendung des Materials, welches als Scheidewände in durchschnittenen Glasgefässen schon vor mir von Hrn. Daniell benutzt worden ist. P.

VI. Ueber die mit Chromsäure construirten galvanischen Ketten; von J. C. Poggendorff.

(Das Wesentliche mündlich mitgetheilt der Academie am 15. Aug. d. J.)

In neuerer Zeit ist von mehreren Seiten her die Chromsäure oder vielmehr ein Gemisch von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure als Ersatzmittel für die Salpetersäure in der Grove'schen Batterie benutzt und zum Theil empfohlen worden, hauptsächlich aus dem Grunde, weil dabei die mit dem Gebrauch der letzteren Säure verknüpften, unter Umständen sehr lästig werdenden Dünste wegfallen.

Die erste Anwendung der Chromsäure kommt wohl dem Prof. Bunsen zu, der sie indess für Kohle, als negatives Element, nicht practisch fand ¹⁾; später ist sie vom Dr. Leeson ²⁾ und Hrn. Warrington, in London, vorgeschlagen, und namentlich von letzterem, bei Benutzung von Platin, als sehr wirksam bezeichnet ³⁾. Herrn Warrington gebührt auch das Verdienst, die Schwefelsäure in einem richtigen Verhältniß zum sauren chromsauren Kali angewandt zu haben, nämlich in einem solchen, daß die Flüssigkeit, nach vollständiger Reduction der Chromsäure auf Chromoxyd, schwefelsaures Chromoxyd-Kali oder sogenannten Chrom-Alaun enthält, was den Vortheil gewährt, die Fällung von Chromoxyd zu verhindern. Es sind indess bis jetzt nur einige vorläufige Versuche vom Londoner Chemiker veröffentlicht worden; ausführlichere, die er versprochen, sind noch nicht erschienen, und dürften vielleicht durch seine

1) *Annalen*, Bd. LIV S. 420.

2) *Phil. Mag. Ser. III Vol. XX p. 262.*

3) *Ibid. p. 393.*

kürzliche Berufung zum Nachfolger im Amt des unglücklichen Hennell¹⁾ auf längere Zeit hinausgeschoben seyn.

Ich glaube daher, daß es für Deutschland, wo über die Tauglichkeit des neuen Mittels wenigstens nichts näheres zur Kenntniß des Publicums gebracht ist, einigen Nutzen haben werde, meine Erfahrungen über diesen Gegenstand bekannt zu machen, zumal ich sie mit einigen Zahlenwerthen geben kann, die wir sonst vielleicht nicht sobald erhalten haben würden. Es war schon längst meine Absicht, die Wirksamkeit der Chromsäure messend zu bestimmen, aber anderweitige Arbeiten hielten mich davon ab, bis ich kürzlich durch einen Besuch meines Freundes, des Prof. v. Ettingshausen aus Wien, eine neue Anregung dazu erhielt.

Die von mir angewandte Chromflüssigkeit besteht aus einem Gemisch von drei Gewichtsthl. sauren chromsauren Kalis, vier Gewichtsthl. concentrirter Schwefelsäure und 18 Gewichtsthl. Wasser; sie besitzt so ziemlich das Maximum ihrer möglichen Concentration in gewöhnlicher Temperatur, eine Dichte von etwa 1,20, und enthält die beiden ersten Stoffe nahe im richtigen Verhältniß²⁾. Sie nahm successive Kohle (Bunsen'sche von der festeren Art), Platin und Kupfer auf, und war durch ein poröses Thongefäß getrennt von der Schwefelsäure, einem Gemisch von 1 Gwthl. concentrirter Säure und 9 Gwthl. Wasser, in welches amalgamirtes Zink getaucht ward.

Des Vergleiches halber wurden ähnliche Ketten, für

1) Bekanntlich fand er seinen Tod beim Experimentiren mit einer neu erfundenen, wahrscheinlich mit einem Knallpräparat gefüllten Art Granaten, die für den Afghanenkrieg bestimmt waren.

2) Es ist nämlich:

saures chromsaures Kali $= \text{K O} \cdot 2 \text{Cr O}_3 = 1893,55$

schwefelsaures Chromoxydkali $= \text{K O} \cdot \text{Cr}_2 \text{O}_3 \cdot 4 \text{S O}_3 + 24 \text{H}_2 \text{O}$

4 At. Schwefelsäurehydrat $= 4 (\text{S O}_3 \cdot \text{H}_2 \text{O}) = 2454,64$

und $1893,55 : 2454,64$ nahe wie 3 : 4.

Kohle und Platin, mit Salpetersäure von 1,30 Dichte, und, für Kupfer, mit gesättigter Kupfervitriollösung von 1,20 Dichte (1 Gwthl. Salz und 4 Gwthl. Wasser) construirt.

Bei allen diesen Ketten waren die Platten 1 Zoll Par. breit, $2\frac{1}{2}$ Z. tief eingetaucht und $9\frac{1}{2}$ Lin. aus einander. Das System der beiden Flüssigkeiten hatte immer gleiche, aber etwas verwickelte Dimensionen, so daß es schwer halten möchte, die nachstehenden Werthe der Widerstände auf bestimmte Dimensionen jeder Flüssigkeit zurückzuführen. Die der negativen Platte befand sich in einem Thoncyliner, der $11\frac{1}{2}$ Lin. inneren Durchmesser hatte; die der positiven Platte füllte den ringförmigen Raum, den dieser Cylinder in einem Glasgefäße von $25\frac{3}{4}$ Lin. innerem Durchmesser übrig ließe. Vorzüglich wurde darauf gesehen, wie das immer von mir bei dieser oft gebrauchten Vorrichtung geschah, daß die Platten, deren gegenseitiger Abstand durch den Plattenhalter ¹⁾ ein unverrückbarer war, stets einerlei Lage gegen die Trennungsfläche beider Flüssigkeiten behielten, was besonders nöthig ist, wenn die Flüssigkeiten in Leitungsfähigkeit sehr verschieden sind. Bei den nachstehenden Messungen war die Zinkplatte immer $\frac{3}{8}$ Lin. von dem Thoncyliner entfernt. Durch diese Einrichtung wurde wenigstens die Gleichheit der Dimensionen in den verschiedenen Systemen der zweierlei Flüssigkeiten aufrecht erhalten; und darauf allein kam es mir hier an.

Ich lasse nun die Messungen folgen, der besseren Uebersicht wegen in einer anderen als der ursprünglichen Ordnung, und füge noch hinzu, daß die Widerstände dabei in Zollen eines Neusilberdrahts von $\frac{1}{8}$ Lin. Par. angegeben sind.

1) Annalen, Bd. LII S. 509.

Zeit.	Aufserwesentlicher Widerstand.	Stromstärke.	Wesentlicher Widerstand.	Elektromotorische Kraft ¹⁾ .
-------	--------------------------------	--------------	--------------------------	---

I. Schwefelsäure — Salpetersäure.

a) Zink, amalg. — Kohle.

12 ^h 3'	26,27	$\sin 40^{\circ} 17'$	6,30	21,06
5	36,27	29 39		

b) Zink, amalg. — Platin.

10 ^h 21'	36,27	$\sin 31^{\circ} 1'$	5,04	21,29
24	26,27	42 50		

II. Schwefelsäure — Chromsäure.

a) Zink, amalg. — Kohle.

11 ^h 6'	26,27	$\sin 40^{\circ} 6'$	12,28	21,61
38	36,27	26 26		
40	26,27	34 6		

b) Zink, amalg. — Platin.

10 ^h 1'	26,27	$\sin 22^{\circ} 50'$	8,30	13,42
3	36,27	17 31		

c) Zink, amalg. — Kupfer.

10 ^h 52'	36,27	$\sin 18^{\circ} 3'$	6,34	13,20
54	26,27	23 53		

III. Schwefelsäure — Kupfervitriollösung.

Zink, amalg. — Kupfer.

12 ^h 33'	26,27	$\sin 19^{\circ} 25'$	14,72	13,63
35	36,27	15 30		

1) Um sich einen bestimmteren Begriff von den in dieser Spalte enthaltenen Zahlen zu machen, hat man zu bemerken, daß, wenn die Widerstände solche Werthe hätten, daß sie durch dieselben Zahlen ausgedrückt werden müßten, alsdann alle Stromstärken nothwendig gleich Eins würden. Diese Stromstärke, die also in der Sinusbussole eine Ablenkung von 90° hervorbringen würde, ist für mein Instrument und das dabei für gewöhnlich angewandte Verhältniß der Zweigdrähte eine solche, daß sie in einer Minute 14,54 Kubikcentimeter Knallgas, reducirt auf $0^{\circ},76$ und 0° , aus dem Wasser entwickeln würde. Diese Bestimmung, die nach einer noch nicht beschriebenen Methode theils mittelst der Wasserzersetzung, theils, was ich für genauer halte, mittelst der Fällung von Silber, vor längerer Zeit gemacht wurde, gilt zwar nicht in aller Strenge für den jetzigen Zustand des

Wie schon früher erwähnt, ist die Constanz aller solcher Ketten keine absolute; vielmehr nimmt bei den guten von ihnen die Stromstärke, vom Moment der Schließung an, eine mehr oder weniger lange Zeit zu, bis sie dann auf einen Zustand gelangt, der als constant anzusehen ist, da er sich, ohne alle künstliche Mittel, wenigstens Stunden lang gleichförmig erhält. Daher wurden dann auch hier mehr Messungen angestellt, als angeführt sind, und die Bestimmung der Constanten nicht eher vorgenommen als bis dieser feste Zustand erreicht zu seyn schien. Alle oben angeführten Combinationen waren in diesem Sinne constant, mit Ausnahme der von Kohle in Chromsäure, deren Strom von Anfang an einen abnehmenden Gang zeigte, wie dies aus der ersten Messung, die ich dieserhalb hinzugefügt, deutlich erhellen wird. Die bei dieser Combination gemachte Bestimmung kann daher nur für eine ungefähre gelten.

Vergleicht man nun weiter die mit der Salpetersäure und der Chromsäure erhaltenen Zahlen, so ergeben sich folgende Resultate:

1) Für die Kohle ist die elektromotorische Kraft in beiden Säuren sehr stark und so ziemlich gleich, in der Chromsäure sogar etwas größer; allein, abgesehen davon, daß mit der letzteren Flüssigkeit der Strom, und wahrscheinlich auch die Kraft, inconstant ist, zeigt sich dabei zugleich der wesentliche Widerstand fast doppelt so groß als bei der Salpetersäure. Beide Umstände haben, wie ich vermuthe, darin ihren Grund, daß sich, ungeachtet des angewandten Verhältnisses von Schwefelsäure, Chromoxyd in den Poren der Kohle abscheidet.

2) Mit Platin ist die Kraft bei der Chromsäure nur etwa zwei Drittel von der bei der Salpetersäure, ungeachtet diese absichtlich von keiner größeren Concentration genommen ward als sie in dem Acidum nitricum

Instruments, da seitdem kleine Aenderungen mit demselben vorgenommen wurden; sie ist indess noch mit großer Annäherung richtig.

crudum der Droguisten besitzt. Die Kraft ist nicht viel gröfser als die, welche das Kupfer mit der Chromsäure entwickelt, und steht sogar der etwas nach, welche dasselbe Metall mit Hülfe von Kupfervitriollösung liefert.

Dieser Umstand scheint mir merkwürdig. Man ist auf die Anwendung der Chromsäure verfallen, weil sie sehr leicht Sauerstoff abgiebt, und demnach, durch Wirkung des Stroms, an der negativen Platte entweder vor dem Wasser reducirt wird, oder, wenn es nachher geschieht, doch den frei werdenden Wasserstoff im Entstehungszustand sogleich wieder oxydirt. Der Unterdrückung des Wasserstoffs, die in beiden Fällen gleich vollständig ist, so wie der verhinderten Ablagerung anderer schädlichen Stoffe auf die negative Platte, schreiben die Anhänger der chemischen Theorie die grofse Wirksamkeit dieser und ähnlicher Flüssigkeiten zu. Allein, wenn diefs der einzige Dienst wäre, den dergleichen Flüssigkeiten in der Volta'schen Säule zu versehen hätten, so sollte man meinen, müfste eine jede von ihnen unter sonst gleichen Umständen eine gleich grofse elektromotorische Kraft entwickeln.

Dem ist aber nicht so. Schon früher habe ich einmal bemerkt ¹⁾, dafs Chlorplatinlösung, statt Salpetersäure angewandt, mit Platin lange nicht die Kraft entfaltet wie letztere Flüssigkeit, obwohl die Wasserstoffentwicklung von beiden gleich vollständig verhindert wird. In diesem Falle könnte man vielleicht sagen, die Verschiedenheit rühre davon her, dafs die Schwefelsäure, welche in beiden Combinationen das Zink aufnahm und die zweite Flüssigkeit berührte, eine andere Verwandtschaft oder sonstige Relation zur Platinlösung, als zur Salpetersäure habe. Allein diese Ausflucht ist im gegenwärtigen Falle nicht mehr gestattet.

Hier sehen wir nämlich die Chromsäure mit Platin nicht nur eine bedeutend geringere Kraft entwickeln als

1) Annalen, Bd. LIII S. 344.

die Salpetersäure mit Platin, sondern auch eine eben so geringe im Vergleich zu der, welche sie selbst mit Kohle darbietet, obwohl in beiden Fällen, die andere Flüssigkeit dieselbe, Schwefelsäure, war. Der schwache, an der Kohle stattfindende rein chemische Proceß kann ebenfalls nicht zur Erklärung dienen, denn dieser, die negative Platte oxydirende und die Flüssigkeit reducirende Proceß müßte, der chemischen Theorie zufolge, die Kraft der Combination von Zink und Kohle nicht verstärken, sondern schwächen, schwächer machen als die von Zink-Platin, deren negatives Element keine solche Oxydation erfährt. Es bleibt also nichts anders übrig als die Erklärung, welche die Anhänger der Contacttheorie immer aufgestellt haben, und, wie mir scheint, durch das Obige eine neue Bestätigung erlangt, daß die Flüssigkeiten die Fähigkeit haben, die elektrische Relation der Metalle und anderen starren Leiter auf eine uns noch unbekannte Weise in sehr verschiedenem Grade zu modificiren.

Was nun den Werth der Chromsäure zu galvanischem Behufe anlangt, so geht aus den obigen Messungen hervor, daß unter den drei mit ihr gemachten Combinationen die mit Platin die unvortheilhafteste ist. Besser sind offenbar die beiden andern: die mit Kohle, weil sie, wenn auch keinen constanten, doch auf längere Zeit den relativ stärksten Strom liefert, und die mit Kupfer, weil deren Strom constant ist, und zugleich, selbst noch bei beträchtlichen Widerständen, bedeutend stärker als der mit Platin.

Aber in allen diesen Combinationen bleibt die Chromsäure, was Stärke oder Beständigkeit des Stroms betrifft, weit hinter der Salpetersäure zurück, und sie bietet gegen diese keinen andern Vortheil dar, als daß bei ihrer Anwendung die salpetrigsauren Dämpfe wegfallen, die allerdings in engen Räumen sehr lästig werden können. Zwar läßt sich dieser Uebelstand sehr mäßigen, wenn man die Salpetersäure nicht concentrirter als vom spec.

Gewicht 1,30 anwendet (was wenigstens für viele Zwecke ausreicht) und die Thoncylinder mit Deckel versieht; ich selbst kann aus vielfältiger Erfahrung bezeugen, daß dann, wenigstens bei Batterien von kleinen Dimensionen, und wenn man das Aus- und Eingießen der Säure, was immer den stärksten Rauch verursacht, in einem Nebenge-
mache vornimmt, die Unannehmlichkeit so gering ist, daß man ganz füglich im Wohnzimmer experimentiren kann. Indefs, wer dennoch fürchtete, daß daraus auf die Länge Schaden für die Gesundheit oder für nahe stehende Instrumente erwachsen könnte, dem wäre die Chromsäure anzurathen, besonders, wenn er einen constanten Strom haben will, mit Anwendung von Kupfer, das zwar etwas angegriffen wird, aber dennoch, wegen seines verhältniß-
mäßig niedrigen Preises, die Construction einer Batterie von bedeutenden Dimensionen erlaubt.

Die Anwendung größerer Dimensionen bei einer solchen Batterie ist nämlich in sofern empfehlenswerth als sie, außer der Verstärkung des Stroms, den Vortheil gewährt, daß dabei die Masse der Flüssigkeit in noch stärkerem Maasse vergrößert wird. Diefs ist ein günstiger Umstand für die Dauerhaftigkeit des Stroms, da sonst, um diesen auf längere Zeit constant zu erhalten, ein steter Zufluß von frischer Flüssigkeit nothwendig wäre.

Es ist nämlich die Chromflüssigkeit, auch in der concentrirtesten Gestalt, wie sie zu den obigen Versuchen benutzt wurde, keine sehr reiche Quelle an Sauerstoff, und daher in nicht gar langer Zeit erschöpft.

Berechnet man, wie viel Sauerstoff eine Kupfervi-
triollösung, Chromflüssigkeit und Salpetersäure von der früher angegebenen Dichte und von einem Volum, gleich dem von 1000 Gwthl. Wasser, aufs Höchste zur Oxy-
dation des Wasserstoffs liefern können, — bei der Salpetersäure unter der Voraussetzung einer Reduction derselben auf N_2O_3 , — so findet man ¹⁾:

1) Es ist nämlich:

für die Kupfervitriollösung Sauerstoff 15,39 Gwthl.

- - Chromflüssigkeit - 22,81 -

- - Salpetersäure - 156,11 -

Die Salpetersäure ist demnach schon in der mäßigen Concentration von 1,30 spec. Gewicht ein bei weitem reicheres Magazin von Sauerstoff als die Chromflüssigkeit im Zustande ihrer größten Dichtigkeit, und diese nur anderthalb Mal vorhaltiger als die gesättigte Kupfervitriollösung, welche sich überdies, bei eintretender Erschöpfung, viel leichter als sie, ohne vollständige Erneuerung, mit frischen Portionen des Wasserstoff verschluckenden Materials versehen läßt. Will man also mit der Chromflüssigkeit auf lange Zeit einen constanten Strom erhalten und künstliche Vorrichtungen zur steten Erneuerung derselben vermeiden, so muß man sie in beträchtlicher Menge anwenden. Das ist bei der Salpetersäure, wie zu ersehen, in weit geringerem Maasse nothwendig, und schon dadurch allein hat sie vor allen ähnlichen oxydirenden Flüssigkeiten einen großen Vorzug.

Kupfervitriol = $\text{Cu O} \cdot \text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ = 1559,26

$4 \times 1559,26$ Wasser = 6237,04

Kupfervitriollösung = 7796,30.

Hierin sind 495,70 Kupferoxyd mit 100 Sauerstoff; folglich enthalten 1200 Gwthl. der Lösung, die wegen des spec. Gewichts von 1,200 das Volum Eins einnehmen, eine verwendbare Sauerstoffmenge x , die sich ergibt aus der Proportion:

$$7796,30 : 100 :: 1200 : x = 15,39.$$

Für die Chromflüssigkeit hat man:

Saures chromsaures Kali = $\text{K O} \cdot 2\text{Cr O}_3$ = 1893,55

$\frac{1}{3} \times 1893,55$ Schwefelsäurehydrat = 2524,73

$6 \times 1893,55$ Wasser = 11361,30

Chromflüssigkeit = 15779,58.

Durch Reduction der Chromsäure auf Chromoxyd verliert diese Flüssigkeit $3\text{O} = 300$; folglich ist:

$$15779,58 : 300 :: 1200 : x = 22,81.$$

Die Salpetersäure von 1,300 spec. Gewicht enthält 40,65 Proc. wasserfreier Säure N_2O_5 , folglich sind davon in dem Volume Eins oder in 1300 Gwthl. enthalten 528,45. Verlieren nun diese 2 Atome Sauerstoff, so hat man:

$$\text{N}_2\text{O}_5 : \text{O}_2 :: 677,04 : 200 :: 528,45 : x = 156,11.$$

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass ich auch eine Kette aus amalgamirtem Zink, Kupfer und bloßer Chromflüssigkeit von angegebener Dichte construirt habe, in der Hoffnung, dass diese Combination das Problem eines constanten Stroms mit *Einer* Flüssigkeit lösen würde, wozu sie einige Aussicht zu geben schien. Allein meine Hoffnung ward nicht erfüllt, wie folgende Messungen zeigen werden, bei denen Grösse, Abstand und Eintauchung der Platten die früheren waren.

Zeit.	Ausserwesentlicher Widerstand.	Stromstärke.	Wesentlicher Widerstand	Elektromotorische Kraft.
9 ^h 15'	26,27	<i>sin</i> 27° 4		
17	26,27	26 50		
23	26,27	26 13	} 5,07	13,84
25	36,27	19 34		
38	26,27	23 14		
41	26,27	22 14		

Der Strom war also ein abnehmender, und zwar ein mit der Zeit steigend abnehmender. Ich glaube daher, dass die Abnahme nicht aus einer Polarisirung entsprang, da eine solche wegen des Angriffs der Chromsäure auf das Kupfer wohl nicht oder nicht in merklichem Grade statt haben konnte, und auch, wenn sie stattgehabt hätte, nach Analogie aus sonst bekannten Thatsachen zu schliessen, eine Verlangsamung der Abnahme bewirkt haben würde. Ich glaube vielmehr, dass die Unbeständigkeit des Stroms in der raschen Zersetzung der Chromflüssigkeit begründet war, einer Zersetzung, die durch die leichte Auflöslichkeit des Zinks in dieser Säure hervorgerufen wird, und, bei Gegenwart dieses Metalls, auch ohne galvanische Action so lebhaft ist, dass sie, zugleich wegen der fehlenden Gasentwicklung, eine ungemäss starke Wärmeentbindung zur Folge hat. Schon dieser grosse Verlust an Zink macht diese Combination nicht practisch; allein in theoretischer Hinsicht bleibt sie

doch interessant, denn einen so starken Strom wie den ihrigen, der, wie man sieht, den der Daniell'schen Kette bedeutend übertrifft, besonders bei kleinen Widerständen, hat man bisher noch nicht mit *Einer* Flüssigkeit hervorgebracht. Eine stete Erneuerung der Chromlösung, bei etwas geringerer Concentration als die angewandte, verleihe ihrem Strom vielleicht auch die fehlende Beständigkeit.

VII. *Zur Galvanometrie; von Prof. Petrina.*

Ich habe vor zwei Jahren in v. Holger's Zeitschrift, Bd. I, eine Methode beschrieben, nach der man empfindliche Galvanometer graduiren, und elektrische Ströme beliebiger Gröſse auf die leichteste Weise messen und vergleichen kann.

Diese Methode besteht kurz in Folgendem. Nimmt man eine Quecksilberrinne von 4 Quadratlinien Querschnitt, läßt durch sie einen elektrischen Strom gehen, nimmt die Drahtenden eines empfindlichen Galvanometers, und taucht sie in die Rinne in verschiedenen Entfernungen von einander ein, so bekommt man im Galvanometer Ströme, deren Gröſsen sich zu einander verhalten, wie die respectiven Entfernungen der Drahtenden.

Diese Behauptung wurde im Bd. LVI S. 328 dieser Annalen in Abrede gestellt, und meine Methode nicht allgemein anempfohlen, weil sie nur dann eine Annäherung gewähren soll, wenn der Widerstand der Quecksilberrinne zwischen den Drahtenden des Galvanometers gegen den der Kette und des Galvanometers sehr klein ist.

Es sey mir erlaubt in der Kürze zu zeigen, in wiefern sich meine Methode, im schlimmsten Falle, von der mathematischen Wahrheit entfernt, damit nicht Jemand durch jene Bemerkung zu seinem Nachtheile abgehalten

würde von dieser so vortheilhaften Methode einen Gebrauch zu machen.

Setzt man den Widerstand des Quecksilbers zwischen den Drahtenden bei der Einheitsentfernung $=r$, den Widerstand der Kette bis zu dieser Nebenschließung $=r'$, und den des Galvanometers $=r''$, so bekommt man nach der Ohm'schen Theorie eine Stromgröße q im Galvanometer:

$$q = \frac{kr}{r'(r+r'')+rr''},$$

wenn k die elektromotorische Kraft vorstellt.

Verschiebt man jetzt die Drahtenden, so hat man dadurch sowohl den Widerstand r als r' geändert, und zwar hat man r' um eben so viel vermindert um wie viel r vergrößert worden ist, da nach meiner Angabe die Drahtenden der Elektrizitätsquelle in die Endpunkte der ganzen Quecksilberrinne eintauchen. Für diesen zweiten Fall ist die Stromgröße Q im Galvanometer:

$$Q = \frac{k(r+\omega)}{(r' - \omega)(r + \omega + r'') + (r + \omega)r''},$$

$$= \frac{k(r+\omega)}{r'(r+r'') + rr'' + \omega(r' - (r + \omega))},$$

wenn überdies ω die Gröfse vorstellt, um welche die Entfernung der Drahtenden zugenommen hat.

Das Verhältniß dieser zwei Ströme ist:

$$\frac{q}{Q} = \frac{r[r'(r+r'') + rr'' + \omega(r' - (r + \omega))]}{(r + \omega)[r'(r+r'') + rr'']},$$

$$= \frac{r}{r + \omega} \cdot \left[1 + \frac{\omega(r' - (r + \omega))}{r'(r+r'') + rr''} \right].$$

Aus dieser Formel erhellt, daß meine Behauptung die mathematische Richtigkeit hat, wenn

$$\frac{\omega(r' - (r + \omega))}{r'(r+r'') + rr''} = 0,$$

oder wenn $r' = r + \omega$ ist.

In diesem Falle wäre sogar meine Methode von dem Widerstande des Galvanometers unabhängig. In jedem an-

andern Falle begeht man einen Fehler, der jedoch mit w schnell abnimmt, und bei einem bedeutenden Widerstande des Galvanometers, für jede Kette, selbst im ungünstigsten Falle, so klein wird, daß er weit innerhalb der Gränze der Beobachtungsfehler liegt. Folgende Beispiele mögen dieses bestätigen.

Bei Wiederholung und Prüfung meiner Versuche bediente ich mich eines Galvanometers, dessen Gewinde 100 Fufs eines 0",2 im Durchmesser haltenden Kupferdrahtes enthielt. Seiner grofsen Empfindlichkeit wegen habe ich ihm noch 3000' eben solchen Drahtes zugesetzt, und dann durch ihn den Strom von einem thermoelektrischen Elemente, dessen Löthstelle ich in der Hand eingeschlossen hielt, unmittelbar durchgeleitet. Die äufsere Temperatur war 20° und die der Hand 28° R. Die Nadel zeigte $3^{\circ},5$. Denselben Ausschlag gab mir ein Grove'sches Element als die Drahtenden 0",1 in der Rinne auseinanderstanden. Bei 9" Entfernung zeigte die Nadel $77\frac{3}{4}^{\circ}$, und bei 10" Entfernung, die in jedem Falle hinreicht, $78\frac{3}{4}^{\circ}$. Der Widerstand des Elementes sammt den Stücken bis zur ersten Nebenschließung betrug nur 2' des obigen Drahtes.

Nimmt man den Strom, den die erste Nebenschließung gab, als Einheit an, und reducirt die Widerstände des Galvanometers und Elementes auf den von 0",1 Quecksilberrinne, so verhalten sich diese wie 1 : 1055 : 1635250.

Sucht man nun das Verhältnifs der Stromgröfsen des Galvanometers bei 0",1 und 10" Entfernung seiner Drahtenden, so hat man in die obige Formel zu setzen $r=1$, $r'=1055$, $w=99$ und $r''=1635250$. Die Rechnung giebt $q : Q = 1 : 99,995$, statt, wie ich behauptete, 1 : 100. Da ein Grad des Galvanometers bei 10 Zoll Entfernung seiner Drahtenden 10 Einheiten enthält, so fallen auf die letzte Einheit nicht ganze 6 Minuten, und da meine Methode um 0,005 einer Einheit zu viel angiebt, so beträgt

der Fehler im Ausschlag nur 1,8 Secunde, eine Gröfse, die weit unter der Möglichkeit der Ablesbarkeit liegt.

Gesetzt, Jemand hätte einen Multiplicator mit 100 Fufs solchen Drahtes, und nur so wenig empfindlich, dafs er ohne eine Einschaltung auch nur denselben Ausschlag geben würde, so müfste man in die Formel setzen $r'' = 52750$. In diesem Falle giebt die Rechnung das Verhältnifs 1 : 99,83, statt 1 : 100, also entstünde hier ein Fehler von nicht ganz 0,17 der Einheit, hiemit im Ausschlag nur um eine Minute, — eine Gröfse, die noch innerhalb der Gränzen der feinsten Beobachtungsfehler liegt.

Aus obiger Formel läfst sich leicht finden wie weit man r'' herabsetzen könnte, ohne noch einen merklichen Fehler zu begehen, und dafs mit angebrachter Verbesserung jeder Multiplicator dazu verwendet werden könnte.

Da sich auf diese Art bei einem und demselben Ausschlag der Nadel die Stromgröfsen zweier beliebigen Ketten verhalten wie umgekehrt die Entfernungen der Drahtenden eines empfindlichen, bedeutenden Widerstand leistenden Galvanometers, so kann man ihr Verhältnifs auf das Genaueste, und die leichteste Weise angeben. Bei dem Vergleiche von sehr grofsen Strömen kann man die Rinne vergrößern, und zwar mit Vortheil, weil man dadurch nicht nur an Genauigkeit gewinnt, sondern auch den sonst so störenden Einflufs einer bedeutenden Erwärmung beseitigt. Auf diesen Theil meiner Methode lege ich das meiste Gewicht, und erlaube mir darauf insbesondere aufmerksam zu machen.

Da nun diese Methode mit einem jeden empfindlichen Galvanometer von bedeutendem Widerstande die genauesten Messungen zuläfst, bei Ketten jeder Art und Gröfse anwendbar ist, keine kostspieligen Vorrichtungen und Apparate erfordert, und von einem Jeden, selbst einem Anfänger, auf die leichteste Weise ausgeführt wer-

den kann, so glaube ich, daß sie allgemein beachtet und anempföhlen zu werden verdient ¹⁾).

Linz, am 22. Aug. 1842.

VIII. *Untersuchungen über die Ausdehnung der Gase; zweite Abhandlung;* *von Herrn V. Regnault.*

(*Annales de chimie et de physique, Ser. III T. V p. 52.*)

In meiner ersten Abhandlung beschäftigte ich mich mit der Bestimmung der Ausdehnungs-Coëfficienten der Luft

1) Ich bin allerdings der Methode des Hrn. Verfassers etwas zu nahe getreten; meine Bemerkung über Anwendbarkeit derselben ist zwar im Ganzen richtig, und in sofern auch nicht überflüssig gewesen, als sie die Bedingung dazu zuerst hervorgehoben hat, aber es fällt ihr zur Last, es übersehen zu haben, daß sich, wegen der großen Empfindlichkeit, welche die Galvanometer für gewöhnlich besitzen, diese Bedingung durch Einschaltung eines fremden Widerstands mit einem hinreichenden Grad von Annäherung erfüllen läßt. Für solche Instrumente, gebe ich also gern zu, entspricht die Methode des Hrn. Verf. vollkommen ihrem Zweck; ja sie gewährt noch den Vortheil, daß die Nadel nicht centrisch aufgehängt zu seyn, oder wirklich mit dem magnetischen Meridian den am Limbus abgelesenen Winkel zu machen braucht. Dagegen würde sie auf Instrumente, die nur einen kleinen Widerstand und zugleich einen geringen Grad von Empfindlichkeit darbieten, nicht füglich anwendbar seyn, weil man genöthigt wäre, Ströme von sehr bedeutender Kraft zu Hülfe zu nehmen. Auch kann ich ihr in der Ausführung nicht gerade den Vorzug einer grossen Einfachheit zuerkennen; sie erfordert zwei Hülfapparate: eine große Drahtlänge und eine Quecksilberrinne (oder besser dicke Kupferstange) mit einer geradlinigen Theilung. Die von mir beschriebene Methode bedarf deren nicht; sie graduirt das Instrument durch sich selbst; überdiß ist sie leicht ausführbar, dabei streng unabhängig von aller Theorie des Galvanismus, und ganz allgemein, da sie auf Instrumente von jeder Construction, vorausgesetzt nur, daß sich das Drahtgewinde drehen lasse, gleich gut angewandt werden kann.

P.

und einiger anderen Gase, zwischen den festen Thermometerpunkten und unter Drucken, die wenig von dem der Atmosphäre verschieden waren ¹⁾). Die ziemlich mannigfaltigen Verfahrensarten hatten im Ganzen das gemein, daß die Ausdehnungen nicht geradezu gemessen, sondern aus den Aenderungen der Spannkraft berechnet wurden. In dieser zweiten Abhandlung beabsichtige ich:

1) Diese ersten Untersuchungen zu vervollständigen und die Ausdehnung der Gase zwischen denselben Temperatur-Gränzen, aber unter sehr verschiedenen Drucken zu studiren, und zwar durch analoge, d. h. solche Methoden, die gegründet sind auf die Aenderungen der Spannkraft eines und desselben Gasvolums bei Erhöhung der Temperatur von 0° auf 100° .

2) Denselben Gegenstand direct zu behandeln, mittelst einer ganz anderen Methode, bei welcher die Volumsvergrößerung einer und derselben Gasmasse unter constantem Druck für einen Temperaturunterschied von 0° bis 100° unmittelbar gemessen wird.

Erster Theil. Von der Ausdehnung der Gase unter verschiedenen Drucken, berechnet aus der Aenderung der Spannkräfte.

Gemeiniglich nehmen die Physiker an, daß, zwischen gleichen Temperatur-Gränzen, die Ausdehnung der Gase constant sey, welchem Druck sie auch unterworfen seyn mögen; daß sie folglich ganz unabhängig sey von der ursprünglichen Dichte. Es ist indess schwierig, recht bündige Versuche anzuführen, auf welche sich dieses Gesetz stütze. Mehre Beobachter, die unter verschiedenem barometrischen Druck einen gleichen Werth für den Ausdehnungs-Coëfficienten der Luft erhielten, schlossen daraus, der Coëfficient der Gase bleibe für alle Drucke gleich. Allein die Barometerschwankungen an einem und demselben Ort bleiben zwischen zu engen

1) Diese Annalen, Bd. LV S. 391 und 557.

Gränzen, als dafs es erlaubt wäre, aus dieser Beobachtung einen so allgemeinen Schlufs zu ziehen. Sie beweist nur, dafs die Aenderungen des Ausdehnungs-Coëfficienten der Luft für sehr schwache Druckänderungen unmerklich sind.

H. Davy ist der einzige Physiker, der die Ausdehnung der Luft unter sehr verschiedenen Drucken studirt hat ¹⁾. Er giebt an, bei Luft von den Dichten $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$, 1 und 2 die nämliche Ausdehnung gefunden zu haben. Allein die Versuche wurden nicht nach einem so feinen Verfahren angestellt, dafs man ihre Resultate als hinreichend genau betrachten könnte.

Ich habe die Versuche mit der Luft sowohl unter schwächerem als unter weit stärkerem Druck als der atmosphärische angestellt.

Versuche unter schwächeren Drucken als der gewöhnliche barometrische.

Diese Versuche wurden nach dem Verfahren No. IV (Ann. Bd. LV S. 558) ausgeführt und mittelst des Apparats Fig. 1 und 2 Taf. V daselbst; nur war der Röhre *FGH* eine gröfsere Höhe gegeben, etwa 770 Millimet. von der Tubulatur *H* an bis zum Zeichen *a*.

Nachdem der Ballon in den Dampf des siedenden Wassers gebracht, und einerseits mittelst des Seitenrohrs *op* mit dem Trockenapparat, andererseits mit dem an seine Kupfertubulatur *n* gekitteten Rohr *FGH* verbunden worden, wurde er vielfach ausgepumpt und die Luft jedesmal langsam wieder hineingelassen. Die Röhren *FH* und *IJ* enthielten eine solche Menge Quecksilber, dafs der Ballon luftleer gemacht werden konnte, ohne dafs das Quecksilber in der Röhre *FH* über *F* stieg. Nach vollständiger Austrocknung des Apparats liefs man die zum Versuch erforderliche Luftmenge eintreten, bestimmte deren Dichte aus dem Niveau-Unterschiede der beiden Queck-

1) *Philosoph. Transact.* 1823, T. II p. 204.

silbersäulen, schloß das Seitenrohr *op* vor der Lampe und nahm den Trockenapparat fort.

Durch Eingießen von Quecksilber in die Röhre *IJ* brachte man das Niveau in der Röhre *FH* an den Strich α , während der Ballon immer im Dampf des siedenden Wassers sich befand. Man nahm mit dem Kathetometer den Niveau-Unterschied beider Säulen und zeichnete zugleich den Barometerstand auf.

Hierauf nahm man den Ofen *O* fort, liefs das heifse Wasser zum Gefäfs *M* herauslaufen, und, wenn dieses vollständig erkaltet war, umgab man den Ballon mit zerstoßenem Eise. Durch Oeffnen des Hahns *K* liefs man Quecksilber abfließen, um das Niveau desselben auf dem Strich α in der Röhre *FH* zu erhalten. Nachdem das Temperatur-Gleichgewicht wiederum hergestellt worden, maafs man den Niveau-Unterschied der Quecksilbersäule und die Barometerhöhe.

Solchergestalt machte man mit einer selben Luftmasse mehre Versuche, indem man den Ballon abwechselnd mit Dampf von siedendem Wasser und mit Eis umgab. Zuweilen wurden sie in Zwischenräumen von mehren Tagen angestellt, und sonach war leicht zu erkennen, ob der Apparat vollkommen gasdicht hielt.

Die unter schwächeren Druck als der atmosphärische angestellten Versuche stelle ich in einer einzigen Tafel zusammen; diejenigen von ihnen, die mit einer selben Luftmasse ausgeführt wurden, sind in einer selben Reihe befindlich.

Ich bediente mich des zu meinen ersten Versuchen angewandten Ballons (Annal. Bd. LV S. 561); allein die Röhre *FH* des älteren Apparats war bei den Versuchen II, III, IV und V durch eine andere von gröfserer Höhe ersetzt.

Für die Reihe I hat man:

$$v = \frac{26,85}{9889,9} = 0,00272;$$

für die Reihen II, III, IV und V:

$$\frac{\rho}{V} = \frac{29,0}{9889,9} = 0,00293.$$

Zur Berechnung der Versuche diene die folgende Formel: Es sey, für die Zeit, da der Ballon im Wasserdampf steht, H' der Barometerstand, T die Temperatur des Wasserdampfs, h' der Niveau-Unterschied der Quecksilbersäulen, t' die Temperatur des kleinen Luftvolums ρ ; ferner für die Zeit, da der Ballon mit Eis umgeben ist, H , h , t die entsprechenden Größen. Dann hat man:

$$1 + \alpha T = \frac{(H' - h')(1 + \delta T)}{(H - h) - \frac{\rho}{V} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t} [H' - h' - H + h]}.$$

Man setzte $t' = t$, und reducirte die Höhen H , h , H' , h' auf 0° .

Nummer der Versuchsreihe.	H .	t .	h .	$H - h$.	H' .	T' .
	mm.		mm.	mm.	mm.	
I.	763,68	9°,4	388,48	375,20	763,94	100°,14
	763,63	11,4	338,36	375,27	763,54	100,13
II.	764,79	11,9	390,12	374,67	764,89	100,18
	764,79	11,9	390,12	374,67	767,79	100,29
III.	757,47	8,2	491,32	266,15	757,52	99,90
	756,88	9,3	490,91	265,97	756,53	99,87
IV.	756,13	9,3	581,70	174,43	756,13	99,85
	756,13	9,3	581,70	174,43	756,04	99,85
	760,56	6,6	586,35	174,21	760,91	100,04
V.	761,14	8,3	651,50	109,64	761,14	100,04
	761,19	7,6	651,49	109,70	760,92	100,03
	761,18	8,8	651,55	109,63	761,09	100,04
	761,24	8,6	651,61	109,63	761,14	100,04
	765,87	8,8	656,08	109,79	765,57	100,21
	765,82	9,2	656,07	109,75	765,64	100,21
	765,87	8,8	656,08	109,79	765,64	100,21
	765,82	9,2	656,07	109,75	765,57	100,21
	765,87	8,8	656,08	109,79	765,64	100,21
	765,82	9,2	656,07	109,75	765,64	100,21

Nummer der Versuchsreihe.	t' .	h' .	$H' - h'$.	$1 + 100 a.$	Mittel
I.	13° 5	mm. 252,89	mm. 511,05	1,36605	1,36572
	12 5	252,65	510,89	1,36540	
II.	12 8	254,53	510,36	1,36609	1,36587
	9 4	257,14	510,35	1,36566	
III.	8 8	395,47	362,05	1,36525	1,36542
	10 7	394,66	361,87	1,36560	
IV.	10 4	518,98	237,15	1,36469	1,36513
	10 0	518,86	237,18	1,36487	
	7 8	523,74	237,17	1,36583	
V.	8 6	611,81	149,33	1,36639	1,36482
	9 5	611,71	149,21	1,36459	
	9 9	611,89	149,20	1,36535	
	9 9	611,92	149,21	1,36554	
	9 0	616,18	149,39	1,36448	
	9 6	616,33	149,31	1,36425	
	9 6	616,33	149,31	1,36376	
	9 0	616,18	149,39	1,36498	
	11 9	616,28	149,36	1,36421	
	11 9	616,28	149,36	1,36471	

Bei Berechnung der Versuche combinirte man oft die nämliche Bestimmung im schmelzenden Eise mit mehreren vor- und nachher im Wasserdampf gemachten Bestimmungen, um die extremen Werthe zu erhalten.

Die Tafel zeigt deutlich, dass der Ausdehnungs-Coëfficient der Luft mit dem Druck ein abnehmender ist.

Es ist gut zu bemerken, dass bei den partiellen, mit einer selben Luftmasse angestellten Versuchen grössere Unterschiede vorkommen als bei denen, die unter atmosphärischen Druck gemacht sind. So in der Reihe V, welche die unter dem schwächsten Druck gemachten Versuche einschließt, sind die Extreme 1,36376 und 1,36639, also deren Unterschied 0,00263. Der Grund hievon ist einfach; ein gleicher Fehler in einer der Höhen H , H' , h oder h' bewirkt nothwendig desto beträchtlichere Un-

terschiede in dem Endresultate als die Drucke schwächer sind. Nur durch eine große Zahl von Bestimmungen, so combinirt, daß sie die äußersten Werthe ergeben müssen, war es möglich das genannte Gesetz zur Deutlichkeit zu bringen.

Versuche unter stärkerem Druck als der gewöhnliche barometrische.

Der Apparat Fig. 1 und 2 Taf. V Bd. LV eignet sich sehr gut zu Versuchen unter stärkerem Druck als der atmosphärische Druck, wenn man ihn folgendermaßen abändert.

Die Röhre *IJ* wird ersetzt durch eine viel längere, die an einer festen Wand angeheftet ist. Statt der geraden Seitenröhre *op* kittet man in die Tubulatur *o* eine Röhre von der Form Fig. 1 Taf. I, bestehend aus einer gekrümmten Haarröhre *abc* (deren Theil *ab* eine horizontale Lage einnimmt), und einer daran geschmolzenen weiteren Röhre *cd*, die senkrecht steht. Diese letztere Röhre wird in Verbindung gesetzt mit einer dicken Röhre *LL*, die Bimstein, getränkt mit concentrirter Schwefelsäure, enthält; zu dem Ende vereinigt man die beiden Enden der Röhren unter einer selben kleinen Hülse von Kupfer, die man ganz mit Kitt bekleidet. Die Röhre *LL* kann mittelst Kautschuck mit einer kleinen Saugpumpe verbunden, oder in die Tubulatur *t* einer Druckpumpe eingekittet werden. — In die Röhre *cd* brachte man mehrere Mastix- (Siegelack-) kügelchen (*boulettes de Mastic*).

Ist nun hierauf der Ballon im Dampf des siedenden Wassers befindlich, so pumpt man ihn vielmals aus, um den Apparat vollständig zu trocknen, ersetzt dann die Saugpumpe durch eine Druckpumpe, und treibt langsam trockne Luft in den Ballon, während man zugleich Quecksilber in die Röhre *IJ* gießt. Zwischen je zwei Kolbenstößen läßt man mehrere Minuten verstreichen, damit die Luft, ehe sie in den Ballon tritt, einige Zeit mit

dem schwefelsauren Bimstein in Berührung bleibe ¹⁾). Sieht man aus dem Höhenunterschied der Quecksilbersäulen, daß die Luft in dem Ballon die beabsichtigte Dichte besitzt, so schmilzt man vor der Weingeistlampe die kleinen in der Röhre *cd* befindlichen Mastixkügelchen; zugleich öffnet man den Hahn *K* ein wenig; das ausfließende Quecksilber vermindert den Druck im Innern, genugsam, damit eine kleine Säule des geschmolzenen Mastix in das Haarröhrchen *cb* trete und daselbst gestehe. Zu demselben Resultat gelangt man offenbar, wenn man mit der Druckpumpe eine neue Menge Luft hineintreibt. Nach Erhaltung des Mastix ist der Apparat bei *c* hermetisch verschlossen; dann kann man die Röhre *LL'* und die Compressionspumpe fortnehmen.

Der Versuch macht sich wie gewöhnlich. Nur kann man, da die zu messenden Säulen sehr lang sind, nicht mit einem einzigen Kathetometer ausreichen. Ich habe zu diesen Versuchen zwei Kathetometer zugleich angewandt, jedes von 1 Meter Lauf. Das eine dieser Instrumente diente zur Bestimmung der Tiefe des Meniskus in der Röhre *FH* unterhalb eines Punktes *r*, der auf der Röhre *IJ* etwa 800 Millimeter über dem Strich *a* befindlich war. Das andere Kathetometer, auf einer sehr festen Unterlage stehend, welche der Beobachter nicht betrat, diente zur Messung der Entfernung des Meniskus in der Röhre *IJ* von einem anderen, auf derselben Röhre befindlichen Merkpunkt *r'*. War der Abstand *rr'* größer als 1 Meter, so brachte man in dem Zwischenraum auf derselben Röhre andere Merkpunkte, etwa in *AB*-

1) Für die Versuche unter hohem Druck ist es noch nöthiger als für die unter schwachem, daß die in den Ballon getriebene Luft vollkommen trocken sey. Um dies mit Sicherheit zu erreichen, hatte man an die Tubulatur *t'* der Druckpumpe ein zweites Rohr mit schwefelsaurem Bimstein angelegt, so daß die eingesogene Luft schon recht trocken in der Pumpe anlangte.

ständen von 900 Millimeter an. Alle diese Abstände wurden mittelst der Kathetometer mit größter Sorgfalt bestimmt, erst vor Anfang jedes Versuchs und dann nach Beendigung desselben.

Der Meniskus in der Röhre *FH* wurde bei jedem Versuch beinahe mit dem Strich α auf dieser Röhre in Niveau gebracht, doch, da es schwieriger ist so lange Quecksilbersäulen zu ajustiren, doch nicht vollkommen, sondern nur angenähert, und dabei zog ich, nach der Lage des Meniskus gegen den Strich α , die kleine Aenderung des Volums v in Rechnung, was durch eine vorherige Aichung der Röhre leicht gethan war.

Die Quecksilbersäule war durch eine Wand von mehreren Brettern vor der Strahlung des Ofens geschützt, und man bestimmte ihre Temperatur mittelst drei an verschiedenen Punkten ihrer Höhe angebrachter Thermometer mit sehr großen Behältern. Das Mittel der Angaben dieser Thermometer wurde als Temperatur der Quecksilbersäule angenommen.

Mittelst des so eingerichteten Apparats konnte ich Versuche bis zum Druck von etwa vier Atmosphären anstellen. Der Ballon war nicht mehr der, welcher zu den früheren Beobachtungen diente, da dieser zu dünn in Glas war, und vermuthlich so beträchtlichen Drucken nicht widerstanden haben würde. Ich wählte einen Ballon von etwas dickerem Glase und einem kleineren Durchmesser; er faßte 6786,5 Grm. Quecksilber bei 0°.

Für Beobachtungen unter bedeutenderen Drucken bedurfte es einer neuen Einrichtung. Glasröhren aus einem einzigen Stück konnte ich mir nicht länger als 3 Meter verschaffen, und es war überdies zu fürchten, daß eine Glasröhre von größerer Länge nicht mehr den Druck aushalten, sondern unten bersten würde. Ich nahm zum folgenden Apparat (Fig. 1 Taf. I) meine Zuflucht.

Ein eisernes Rohr *TT'*, etwa 3 Meter lang, ist ein-

gelassen in die Tubulatur *A* eines eisernen Hahnstückes (Fig. 1. 2) ¹⁾, und darin befestigt mittelst einer Bekleidung von eingefetteter Leinwand, die rings um die Röhre in den ringförmigen Raum *ee* durch eine hohle Schraube *E* eingezwängt wird.

Auf dieselbe Weise befestigt man in der zweiten Tubulatur *B* die Glasröhre *FH*. Das Eisenstück *ABR* ist wohl befestigt auf einem Stativ *SS'* an einer senkrechten Mauer. Die Eisenröhre ist vollkommen senkrecht aufgestellt; sie endigt oben in einer Tubulatur mit Schraube, in welche eine Glasröhre von etwa zwei Metern Länge eingelassen ist, mittelst einer Bekleidung von eingefetteter Leinwand und einer Schraubenmutter. Die Eisendrähle und die darauf stehende Glasröhre haben einen inneren Durchmesser von 14 bis 15 Millimetern.

Der Ballon und das ihn einschließende Gefäß befinden sich in einem Nebenzimmer, das von dem ersten getrennt ist durch die Wand, an welcher die senkrechte Eisenröhre aufgestellt ist. Diese Wand hat ein Loch, durch welches man das Haarröhrchen des Ballons steckt, ehe es in der dreiarmligen Kupfertubulatur *mno* festgekittet wird. Die Seitentubulatur *mo* trägt das kleine gekrümmte Rohr *abcd*, welches das Mastixkugelchen enthält, und durch das mit schwefelsaurem Bimstein gefüllte Rohr *LL'* mit der Compressionspumpe in Gemeinschaft steht.

Der Versuch wird übrigens genau so wie mit dem ersten Apparat angestellt: man mißt die beiden Menisken mit den beiden Kathetometern. Das Instrument welches den Meniskus in der langen Säule verfolgt, befindet sich in einem oberen Stockwerk, durch dessen Fußboden die Eisenröhre geht.

Die Röhren tragen in gewissen Abständen Merkzei-

- 1) Die Fig. 2 stellt das Stück *ABR* im senkrechten Durchschnitt vor, im doppelten Maassstab von Fig. 1. Alle Figuren der früheren Abhandlung (Bd. LV) haben $\frac{1}{10}$ der wirklichen GröÙe; dasselbe gilt von den Figuren dieser, mit Ausnahme der Fig. 2 und 8 Taf. I, die $\frac{1}{2}$ haben.

chen, die mit größter Sorgfalt mittelst eines der Kathetometer bestimmt werden. Dieses ist zu dem Ende, so fest wie möglich, auf hohen Gestellen befestigt, die der Beobachter nicht besteigt. Die äußerst empfindliche Libelle des Kathetometers erlaubt überdiß mit Leichtigkeit zu erkennen, ob die Bedingung der Festigkeit hinreichend erfüllt sey.

Quecksilberthermometer mit grossen Behältern sind längs der Quecksilbersäule angebracht, und zeigen deren Temperaturen an.

Der zu diesen Versuchen dienende Ballon war von Krystallglas, und aus der Glashütte von Choisy-le-Roi. Seine Wanddicke betrug 3 Millimeter, und war an allen Stellen ziemlich gleich. Der Ausdehnungs-Coëfficient dieses Ballons ward bestimmt an einem anderen kleineren Ballon, der gleichzeitig aus demselben Material geblasen worden, und nahezu dieselbe Glasdicke besaß. Er fand sich von 0° bis $100^{\circ} = 0,002130$).

Der zu den Versuchen über die Ausdehnung des Glases angewandte Ballon, ohne den capillaren Stiel, faßte $5864^{\text{mm}},45$ Quecksilber bei 0° .

Eine letzte Angabe, die man kennen muß, um die Ausdehnung der Luft aus den Versuchen zu berechnen, ist die Zunahme der Capacität des Ballons durch den Unterschied der Drucke, denen das Gas bei 0° und 100° ausgesetzt ist. Diese Zunahme würde auf eine vollkommen genaue Weise sehr schwierig zu bestimmen gewesen seyn; allein eine genäherte Schätzung ist leicht.

Zu dem Ende wurde der Ballon mit Wasser gefüllt, bis zu einem kleinen Abstände von dem Ende seines capillaren Stiels, und dieses Ende ward an eine krumme Glasröhre gekittet, deren langer aufrechter Arm offen war. Wenn man die Volumsänderungen unter schwachen Drucken

1) Die Data dieses Versuches waren

$$P = 1265^{\text{grm}},617$$

$$H_1 = 763^{\text{mm}},50$$

$$p = 19,783$$

$$T = 100^{\circ},13$$

beobachten wollte, so gofs man Quecksilber in den offenen Arm. Die in dem zweiten Arm comprimirte Luft übte ihren Druck auf die Oberfläche des Wassers in dem Haarröhrchen. Man beurtheilte die Zunahme der Capacität des Ballons aus dem Gange des Wassermeniskus in dem Haarröhrchen und den Druck aus der Niveaudifferenz der Quecksilbersäulen. Der Ballon wurde eingetaucht erhalten in ein Gefäfs voll Wasser von der gewöhnlichen Temperatur, um die aus den Temperaturvariationen entspringenden Volumsänderungen unmerklich zu machen.

Folgendes sind einige Zahlen, erhalten mit dem Ballon, der zu den Versuchen S. 119 und denen der ersten Abhandlung (Bd. LV S. 561) diene.

Unter einem Druck von :		nahm die Capacität zu :
222 ^{mm} ,7	Quecksilber	0,000054
436 ,5	- -	0,000103
687 ,8	- -	0,000160.

Man sieht, die Capacität wuchs proportional dem Druck; aber dieser Anwuchs ist so schwach, dafs man ihn bei den Versuchen, die unter dem atmosphärischen Druck über die Ausdehnung der Gase gemacht sind, vollständig vernachlässigen kann. In Wahrheit ist die Raumänderung des Ballons noch unbedeutender als sie angegeben ward, da bei dem eben beschriebenen Versuch die scheinbare Aenderung zusammengesetzt ist aus der Zunahme der Capacität des Ballons und der Compression des Wassers. Diese letztere habe ich vernachlässigt, und die beobachteten Resultate ganz der Volumsänderung des Ballons zugeschrieben.

Um die Zunahme der Capacität des Ballons unter beträchtlicheren Drucken zu studiren, liefs ich an einen Ballon von Krystallglas, ähnlich dem der Versuche S. 125, ein Capillarrohr von etwas starkem Kaliber schmelzen. Dieser Ballon wurde gänzlich mit Wasser gefüllt, und

verbunden mit der Compressionspumpe und einem kleinen Luftmanometer. Somit fand ich folgende Zahlen:

Unter einer Druckzunahme von:	änderte sich die Capacität:	Unter einer Druckzunahme von 1 Meter.
0 ^m ,715	0,0000740	0,0001035
1 ,814	0,0001940	0,0001069
3 ,035	0,0003288	0,0001083
4 ,178	0,0004538	0,0001086

Wir werden 0,000108 für eine Druckzunahme von 1 Meter Quecksilber annehmen.

Um die Volumsvergrößerung des Ballons zu haben, muß man den Betrag der Compression des Wassers unter 1 Met. Druck davon abziehen, nämlich, nach den HH. Colladon und Sturm, etwa 0,000064. Es bleibt also 0,000044 für die Vergrößerung des Ballons unter einer Druckzunahme von 1 Meter Quecksilber.

Um also die Berichtigung an unseren Versuchen zu vollziehen, genügt es dem Coëfficienten δT der Wärmeausdehnung des Ballons, die durch die Druckzunahme entstehende Ausdehnung hinzuzufügen, nämlich:

$$0,000044 \cdot \frac{H' + h' - H - h}{1000}.$$

In den vorstehenden Versuchen bestimmte man die durch Druckzunahme erfolgende Volumsänderung des Ballons bei gewöhnlicher Temperatur; allein wir bedürfen derselben, um sie bei unseren Versuchen über die Ausdehnung der Gase in Rechnung zu ziehen, eigentlich bei der Temperatur 100°, und man kann einwerfen, daß diese Aenderung bei 100° eine andere sey. Man wird indeß bemerken, daß es sich hier um eine sehr kleine Berichtigung handelt, die sogar vernachlässigt werden kann, weil sie kaum die vierte Decimale des Ausdehnungscoëfficienten abändert. Mithin kann man, ohne Nachtheil, annehmen, daß die Zusammendrückbarkeit des Glases bei 100° dieselbe wie bei gewöhnlicher Temperatur sey.

Die Formel, nach welcher die Versuche berechnet wurden, ist demnach die folgende: $1 + \alpha T =$

$$\frac{(H' + h') \left\{ 1 + \delta T + 0,000044 \frac{H' + h' - H - h}{10000} \right\}}{H + h + \frac{v}{V} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t} (H + h) - \frac{v'}{V'} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t'} (H' + h')}$$

Die folgende Tafel enthält die mit beiden Apparaten erlangten Resultate:

o.	H.	t.	h.	$\frac{v}{V}$	H + h.	H'.	T'.
----	----	----	----	---------------	--------	-----	-----

Apparat No 1.

	mm.	Grade.	mm.		mm.	mm.	Grade.
1	755,31	12,4	923,13	0,00369	1678,44	755,23	99,82
2	755,46	12,5	922,90	0,00367	1678,36	755,45	99,83
3	756,67	12,8	935,87	0,00380	1692,54	756,61	99,87
4	756,67	12,8	935,87	0,00380	1692,54	756,84	99,88
5	756,89	13,6	935,50	0,00380	1692,39	757,09	99,89
6	756,98	13,2	935,65	0,00383	1692,63	757,13	99,89
7	759,21	15,4	1385,04	0,00372	2144,25	759,21	99,97
8	759,23	15,1	1384,87	0,00372	2144,10	759,17	99,97

No.	t'.	h'.	H' + h'.	$\frac{v'}{V'}$	1 + 100 α .	Mittel.
	Grade.	mm.	mm.			
1	15,0	1530,60	2285,83	0,00360	1,36734	1,36760
2	16,1	1530,89	2286,34	0,00371	1,36786	
3	15,6	1549,10	2305,71	0,00380	1,36777	
4	15,5	1549,64	2306,48	0,00371	1,36803	1,36800
5	15,4	1549,30	2306,39	0,00380	1,36824	
6	15,7	1549,21	2306,34	0,00380	1,36795	
7	17,3	2164,61	2923,82	0,00380	1,36880	1,36894
8	17,7	2165,09	2924,26	0,00380	1,36907	

No.	H	t	h	$\frac{p}{V}$	$H+h$	H'	T'
-----	-----	-----	-----	---------------	-------	------	------

Apparat No. 2.

	mm.	Grade.	mm.		mm.	mm.	Grade.
1	748,26	9,2	2907,39	0,00183	3655,65	748,62	99,57
2	748,13	9,2	2907,37	0,00184	3655,50	748,65	99,57
3	748,30	9,2	2907,27	0,00183	3655,57	748,70	99,58
4	748,42	9,3	2907,09	0,00185	3655,51	748,76	99,58

No.	t'	h'	$H'+h'$	$\frac{p'}{V'}$	$1+100\alpha$	Mittel.
	Grade.	mm.	mm.		mm.	
1	9,8	4242,03	4990,65	0,00184	1,37068	1,37091
2	9,7	4243,58	4992,23	0,00184	1,37116	
3	9,8	4243,50	4992,20	0,00164	1,37074	
4	9,8	4244,52	4993,28	0,00165	1,37104	

Diese Tafel zeigt, dafs der Ausdehnungs-Coëfficient der trocknen Luft in sehr merklicher Weise mit dem Drucke steigt, und sie bestätigt demnach das schon S. 119, in den Versuchen unter schwächerem Druck als der atmosphärische, erhaltene Resultat.

Zusammengefaßt haben wir für den Ausdehnungs-Coëfficient der Luft unter verschiedenem Druck folgende Zahlen erhalten:

Druck bei 0°.	Druck bei 100°.	Dichte der Luft bei 0° die der Luft bei 0° und 760 ^{mm} = 1.	$1+100\alpha$.
109 ^{mm} ,72	149 ^{mm} ,31	0,1444	1,36482
174 ,36	237 ,17	0,2294	1,36513
266 ,06	395 ,07	0,3501	1,36542
374 ,67	510 ,35	0,4930	1,36587
375 ,23	510 ,97	0,4937	1,36572
760 ,00	1,0000	1,36650
1678 ,40	2286 ,09	2,2084	1,36760
1692 ,53	2306 ,23	2,2270	1,36800
2144 ,18	2924 ,04	2,8213	1,36894
3655 ,56	4992 ,09	4,8100	1,37091

Die dritte Spalte der Tafel enthält die Dichtigkeiten des Gases bei der Temperatur des schmelzenden Eises. Man sieht, daß diese Dichtigkeiten von 0,1444 bis 4,8100, d. h. von 1 bis 33,3 gingen, und daß bei einer so bedeutenden Aenderung der Dichtigkeit der Ausdehnungs - Coëfficient des Gases sich nur von 0,3648 bis 0,3709 änderte.

Die vorstehenden Resultate zeigen demnach, daß das von den Physikern angenommene Gesetz, daß die Luft sich bei jeglicher Dichtigkeit um denselben Bruchtheil seines Volums bei 0° ausdehne, nicht richtig ist; vielmehr dehnt sich die Luft, zwischen denselben Temperaturgränzen, um desto beträchtlichere Größen aus, als die Dichte des Gases größer ist, oder, mit anderen Worten, als seine Theilchen näher zusammenliegen.

Aehnliche Versuche mit *Kohlensäure* mittelst der beiden so eben beschriebenen Apparate angestellt, gaben folgende Resultate:

	Apparat No. 1.		Apparat No 2.	
H	759 ^{mm} ,94	760 ^{mm} ,03	757 ^{mm} ,69	757 ^{mm} ,79
t	14°,5	13°,9	11°,3	11°,2
h	982,75	982,74	2831,37	2831,19
$\frac{v}{V}$	0,00361	0,00362	0,00190	0,00190
$H+h$	1742 ^{mm} ,69	1742 ^{mm} ,77	3589 ^{mm} ,06	3588 ^{mm} ,98
H'	759,86	759,83	758,11	758,41
T''	100°,0	90°,99	99°,93	97°,94
t'	15°,8	15°,6	11°,3	11°,4
h'	1627,81	1627,95	4200,50	4201,05
$H'+h'$	2387,67	2387,78	4958,61	4959,46
$\frac{v'}{V'}$	0,00366	0,00367	0,00190	0,00190
$1+100\alpha$	1,37520	1,37525	1,38586	1,38609

Fügt man diese Resultate zu denen, welche in der ersten Abhandlung (Bd. LV S. 577 und 580) für die Kohlensäure erhalten wurden, so hat man:

Druck bei 0°.	Druck bei 100°.	Dichted. Kohlensäure bei 0°.	1 + 100 α .
758 ^{mm} ,47	1034 ^{mm} ,54	1,0000	1,36856
901 ,09	1230 ,37	1,1879	1,36943
1742 ,73	2387 ,72	2,2976	1,37523
3598 ,07	4759 ,03	4,7318	1,38598

Man sieht, daß die Ausdehnung der Kohlensäure weit rascher wächst mit dem Druck als die der atmosphärischer Luft.

Zweiter Theil. Versuche zur Bestimmung der Ausdehnung der Gase unter constantem Druck.

Bei allen bisher beschriebenen Versuchen wurde die Ausdehnung der Gase nur indirect bestimmt. Direct maassen wir die Zunahme der Spannkraft, welche das Gas, zurückgeführt auf ein constantes Volum, in Folge der Temperatur-Erhöhung empfing, und daraus leiteten wir, gestützt auf das Mariotte'sche Gesetz, die Ausdehnung her. Allein man kann einwerfen, die vollkommene Richtigkeit dieses Gesetzes sey selbst für die Luft nicht erwiesen, und die bei der Ausdehnung unter verschiedenem Druck gefundenen Unterschiede rühren demnach alleinig davon her, daß das Mariotte'sche Gesetz nicht strenge richtig sey.

Dieser Einwurf scheint mir indess aus mehreren Gründen nichtig zu seyn. Denn die HH. Dulong und Arago haben bei ihren schönen Versuchen keine constante Anomalie gefunden, selbst nicht unter Drucken, die bis 27 Atmosphären stiegen, und dies beweist zum wenigsten, daß zwischen den Druckgränzen von 1 bis 27 Atmosphären das Mariotte'sche Gesetz beinahe richtig ist. Daraus kann man folgern, daß es für so kleine Druckunterschiede, wie wir in unseren Versuchen an demselben Gase bei 0° und 100° beobachteten, strenge richtig seyn muß. Wenn schon für so schwache Druckunter-

schiede eine in den Ausdehnungsversuchen sichtbare Anomalie vorhanden wäre, so würde dieselbe offenbar für größere Druckunterschiede bei den Versuchen, die von den eben erwähnten berühmten Physikern mit so vieler Sorgfalt angestellt wurden, in weit entschiedenerem Maasse hervorgetreten seyn.

Ich muß noch bemerken, daß meine Versuche gerade unter den für die Richtigkeit des Mariotte'schen Gesetzes günstigsten Umständen angestellt wurden, weil das Gas erhitzt bis 100° , d. h. am entferntesten von seinem Liquefactionspunkte, dem stärksten Druck ausgesetzt wurde.

Endlich ist noch zu erwägen, daß man bei den vergleichenden Versuchen über die Zusammendrückbarkeit der verschiedenen Gase unter gleichem Druck gefunden hat, daß die Gase, welche nicht dem Mariotte'schen Gesetze folgen, eine Volumsverringerung zeigen größer als die, welche nach diesem Gesetze stattfinden müßte. So müßte bei meinen Versuchen, wenn man die in Folge der Temperaturdifferenz eingetretenen Veränderungen der Molecularkräfte vernachlässigt, das Volum des Gases bei 100° kleiner seyn als dasjenige, welches genau dem Mariotte'schen Gesetze folgen würde, so daß die Anomalie in diesem Gesetze den Ausdehnungs-Coëfficienten mit dem Druck vermindern würde, statt zu vergrößern, wie wir es bei unsern Versuchen fanden.

Um übrigens über diesen wichtigen Punkt der mechanischen Theorie der Gase keinen Zweifel stehen zu lassen, habe ich eine neue Reihe von Versuchen gemacht mittelst eines Verfahrens, bei welchem das Gas bei 0° und bei 100° nahezu unter gleichem Drucke bleibt und seine Volumsvergrößerung direct gemessen wird. Diese Methode ist offenbar die einzige, die man auf Gase anwenden kann, welche schon bei schwachen Druckänderungen nicht dem Mariotte'schen Gesetze folgen.

Ich will mit einigen Worten den zu diesen Versu-

chen gebrauchten Apparat beschreiben. Er beruht auf gleichem Princip wie Hrn. Pouillët's Luftpymeter ¹⁾, und ist Taf. I Fig. 3 abgebildet.

Ein Glasballon, angeschmolzen an ein Haarröhrchen, steht in einem Blechgefäß *MN* (Bd. LV Taf. V Fig. 1). Die Röhre ist eingekittet in ein kleines Stück mit drei Tubulaturen *mno*. In die Seitentubulatur *o* kittet man ein kleines gerades Haarröhrchen ein oder eine Röhre von der Form *abcd* in Fig. 1 Taf. I (dieses Bandes) und einige Mastixkügelchen einschließend, je nachdem man unter geringeren oder größeren Drucken als der atmosphärische operiren will. In die dritte Tubulatur *n* ist eingekittet ein gekrümmtes Haarröhrchen *EF* und dieses verbunden mit der Röhre *FH*, in welcher man die Volumsvergrößerung der Luft mißt. Man gab dieser Röhre eine solche Einrichtung, daß das Luftvolum sich bei α befand, wenn der Ballon im schmelzenden Eise war. Es nimmt, wenn der Ballon im siedenden Wasser ist, den weiteren Theil ein bis zu einem Punkt β auf der unteren engeren Röhre. Die Röhre *FH* ist eingekittet in die Tubulatur *A* eines eisernen Hahnstücks. In der zweiten Tubulatur *B* befindet sich eingekittet ein Glasrohr *BI* von 1 Meter Länge bei den unter atmosphärischem Druck gemachten Versuchen. Dieses Rohr wird durch ein anderes von drei Meter Länge ersetzt, wenn man unter stärkerem Druck experimentirt.

Das Eisenstück hat zwei Hähne *R* und *R'*. Der erstere ist nur einmal durchbohrt, und dient dazu, eine Portion Quecksilber aus dem Apparat abzulassen. Der letztere hat unter rechtem Winkel zwei Durchbohrungen, je nach seiner Stellung, die Röhre *FH* entweder mit der Barometerröhre *BI* oder mit dem Aeußern in Gemeinschaft zu setzen. Diese Einrichtung ist leicht aus den Figuren 4 zu begreifen: sie stellen einen senkrechten Schnitt des Stücks mit den beiden Stellungen (*a*) und (*b*) des Hahns *R'* vor. Diefes Stück ist befestigt auf ei-

1) Annalen, Bd. XXXXI S. 144.

nen mit Stellschrauben versehenen gußeisernen Dreifuß, und trägt seinerseits einen Glasstaucher (*Manchon de verre*), den man mit Wasser füllt, um den Ausdehnungsbehälter in einer constanten Temperatur zu erhalten. Dieser Staucher besteht aus einem rechteckigen Kasten, an dem zwei gegenüberstehende Seiten von Spiegelglas sind.

Die Anstellungsweise des Versuchs ist folgende. Nachdem der Ballon mit schmelzendem Eise umgeben, die Röhre *op* geöffnet und mit dem Apparat, der zuvor zur Austrocknung der Luft gedient hat, in Verbindung gesetzt worden ist, gießt man Quecksilber in die Röhre *BI*, bis das Niveau bei α anlangt. Da der Hahn *R'* sich in der Stellung (α) befindet, so steigt das Quecksilber in beiden communicirenden Röhren nothwendig gleich hoch. Man schließt vor der Lampe die Röhre *op* und merkt sich den Barometerstand und die Temperatur des im Staucher befindlichen Wassers, welches man sorgfältig von Zeit zu Zeit durch den Umrührer *ff'gg'* bewegt, indem man diesen auf- und abführt, so, daß er alle Schichten der Flüssigkeit durchläuft.

Nach Fortnahme des Eises bringt man das Wasser des Gefäßes *M* zum Sieden. Um die beiden Quecksilbersäulen beinahe in gleichem Niveau zu halten, ist man genöthigt, durch Oeffnung des Hahns *R*, Quecksilber herauszulassen. Ein Theil der Luft des Ballons tritt sonach in die Röhre *FH*, man bringt die beiden Säulen nahezu in gleiches Niveau β , und mißt den Höhenunterschied genau mit dem Kathetometer ¹⁾, zugleich zeich-

1) Es stand zu fürchten, daß der mit Wasser gefüllte Staucher durch Refractionswirkungen eine Verschiebung der von den Menisken ausgehenden Lichtstrahlen veranlassen könnte. Eine sehr einfache Beobachtung zeigte mir indeß, daß dies, wenigstens in den Regionen, wo die Beobachtungen stattfanden, nicht merklich der Fall war. Bei Oeffenseyn der Röhre *op* führte man successiv den Quecksilbermeniskus an alle Stellen der Röhre *FH*. Es zeigte sich mittelst des Fernrohrs am Kathetometer, daß in allen diesen Stellungen die Menisken im Niveau waren in den beiden Röhren *FH* und *BI*.

net man den Barometerstand und die Temperatur des Stauchers auf. Das in letzterem enthaltene Wasser wurde vor Beginn der Beobachtung wenigstens eine Viertelstunde lang unaufhörlich umgerührt, um ihm eine gleichförmige Temperatur zu geben, und zwar dieselbe, welche die Luft in der Röhre *FH* besaß.

Um aus diesen Versuch den Ausdehnungs-Coëfficienten der Luft herleiten zu können, muß man kennen: die Capacität des Ballons, das Volum v der Luft in der Röhre *FH* von *E* bis α , wenn der Ballon im schmelzenden Eise steht, und das Volum v' von *E* bis β , welches die Luft einnimmt, wenn der Ballon sich im siedenden Wasser befindet. Die erstere Capacität bestimmt sich leicht, wenn man den Ballon mit Quecksilber von 0° füllt, nachdem man ihn im Apparat wohl ausgekocht hat. (Siehe Bd. LV S. 401.)

Die beiden Volume v und v' bestimmen sich folgendermaßen:

Man bricht die ausgezogene Spitze der Röhre *op* ab, um die innere Luft mit der äußeren in Gemeinschaft zu¹⁾ setzen¹⁾, und gießt Quecksilber in die Röhre *BI*, bis dasselbe die Röhre *FH* gänzlich füllt, bis γ im Haarröhrchen. Dann dreht man den Hahn *R'* in die Lage (*b*). Es findet nun zwischen den Röhren *FH* und *BI* keine Gemeinschaft mehr statt, aber das Quecksilber von *FH* fließt durch die Tubulatur *O'* ab. Man sammelt das Quecksilber in einer Flasche und läßt so viel abfließen, bis sein Meniskus genau die Lage bei α einnimmt,

1) Um das Eintreten feuchter Luft in den Apparat zu verhüten, traf man die Vorsicht, die Röhre *op* zuvor durch Kautschuck mit den Trockenapparaten in Verbindung zu setzen. Bei mehreren Versuchen, hauptsächlich denen, die mit anderen Gasen als die atmosphärische Luft angestellt wurden, brach man die Spitze der Röhre *op* nicht ab. Den Ballon im siedenden Wasser lassend, goß man Quecksilber in die Röhre *BI*, so viel, daß dasselbe bis in den capillaren Theil *EF* der Röhre *FH* stieg; dann aichte man die Volume v und v' wie gewöhnlich.

die er in der ersten Periode des Versuchs hatte; hievon überzeugt man sich mit vieler Genauigkeit, mittelst des Kathetometers ¹⁾). Man wägt das ausgeflossene Quecksilber und leitet daraus das Volum v ab.

Nun läßt man das Quecksilber abfließen, bis der Meniskus in β anlangt. Das ausgeflossene Gewicht Quecksilber, hinzugefügt zu dem, welches das Volum v gab, giebt das Volum v' . Offenbar ist hier wegen der Temperatur eine Berichtigung zu machen. Sind p und p' die Gewichte des ausgeflossenen Quecksilbers und t die Temperatur des Wassers im Staucher zur Zeit der Aichung, so werden die Gewichte Quecksilber von 0° , welche die Volume v und v' füllen würden und also wirklich diese Volume vorstellen, seyn: $p\left(1 + \frac{t}{5550}\right)$ und $p'\left(1 + \frac{t}{5550}\right)$.

Zu diesen Volumen v und v' ist hinzuzufügen die kleine Capacität der Capillarröhren auferhalb des Gefäßes, in welchem das Wasser siedet. Diese Capacität war durch eine vorherige Aichung bekannt. Uebrigens ist es, da die Temperatur der in diese Röhren eingeschlossenen Luft etwas unsicher ist, zweckmäfsig, dafs diese Capacität äufserst klein sey. Bei meinem Apparat stieg sie nie über $\frac{1}{2000}$ der Capacität des Ballons.

Um denselben Apparat zur Messung der Ausdehnung der Luft unter stärkeren Drucken anwendbar zu machen, braucht man nur das Seitenrohr op durch das gekrümmte Rohr $abcd$ der Fig. 1 Taf. I zu ersetzen, und trockne Luft in den Ballon zu pumpen, während man Quecksilber in die Röhre BI gießt. Ist der gehörige Druck in dem Ballon erreicht, so schmilzt man den Mastix der Röhre $abcd$, um den Apparat hermetisch zu verschliessen. Man umgiebt den Ballon mit schmelzendem Eise, und stellt den Meniskus, mit Hülfe des ersten

1) Man macht durch zweckmäfsiges Drehen des Hahns das Ausfließen des Quecksilbers so langsam wie möglich; auf solche Weise ist es leicht den Meniskus bis auf $\frac{1}{50}$ Millimeter einzustellen.

Kathetometers, auf den Merkpunkt α ein. Mit einem zweiten Kathetometer bestimmt man den Meniskus in der Röhre BI . Uebrigens befolgt man bei diesen Messungen genau die S. 122 angezeigten Vorsichtsmafsregeln.

Nach Fortnahme des Eises bringt man das Wasser des Gefäfses zum Sieden und läfst Quecksilber ausfliefsen, um sein Niveau auf β zu bringen. Man mifst die Höhe der gehobenen Quecksilbersäule; sie ist nahe dieselbe wie in der ersten Periode des Versuchs.

Sind H und H' die Barometerstände zur Zeit der Beobachtungen im schmelzenden Eise und siedendem Wasser, h und h' die Niveau-Unterschiede der Menisken in den Röhren des Apparats, so hat man offenbar die Beziehung:

$$\left(V \cdot \frac{1+\delta T}{1+\alpha T} + v' \cdot \frac{1}{1+\alpha t'} \right) (H'+h') = \left(V + v \cdot \frac{1}{1+\alpha t} \right) (H+h)$$

woraus:

$$1 + \alpha T = \frac{(H'+h')(1+\delta T)}{(H+h) + \frac{v}{V} \cdot \frac{H+h}{1+\alpha t} - \frac{v'}{V} \cdot \frac{H'+h'}{1+\alpha t'}}$$

Die Gröfse α kommt zwar im Nenner des zweiten Gliedes vor; allein da sie nur sehr wenig Einfluss ausübt, so wendet man die Methoden der successiven Approximationen an, d. h. man setzt für α einen genäherten Werth, zieht damit einen Werth für α im ersten Gliede, substituirt diesen wieder in dem zweiten Glied, und erhält so einen definitiven Werth von $1 + \alpha T$.

Die grösste Sorgfalt bei diesem Verfahren mufs man auf die Bestimmung der Volume V , v , und v' verwenden, ferner auf die Bestimmung der Temperatur t' . Ein anderer sehr wichtiger Punkt ist die vollständige Austrocknung der Röhre FH . Diese Röhre hat eine grofse Capacität, und vermöge der Einrichtung des Apparats kann sie während des Auspumpens nicht erhitzt werden. Bei meinen Versuchen war diese Röhre heifs ausgetrocknet worden, ehe sie in ihre Fassung eingekittet wurde,

und nach vollständiger Zusammensetzung des Apparats gofs man eine kleine Menge Quecksilber in die communicirenden Röhren. Man drehte den Hahn *R'* in eine mittlere Lage zwischen (*a*) und (*b*), und pumpte den Ballon aus, während er im Dampf des siedenden Wassers befindlich war. Indem man ihn abwechselnd sehr oft auspumpte und langsam wieder mit trockner Luft sich füllen liefs, mußte man die Feuchtigkeit nicht blofs aus dem Ballon, sondern auch aus der Röhre, in welcher man die Ausdehnung maafs, vollständig entfernen.

Die folgende Tafel enthält die mittelst dieses Verfahrens erlangten Resultate, und zwar im ersten Theil die unter dem atmosphärischen Druck mit Luft, Wasserstoff, Kohlensäure, Stickstoffoxydul, Kohlenoxyd, schwefliger Säure und Cyan erhaltenen; im zweiten Theil befinden sich die unter stärkerem Druck mit Luft, Wasserstoff und Kohlensäure erhaltenen.

H. mm.	t.	h. mm.	c. gmm.	H+h. mm.	H'. mm.	T.	t'.	h'. mm.	H'+h'. mm.	c'. gmm.	1+100α	Mittel.
-----------	----	-----------	------------	-------------	------------	----	-----	------------	---------------	-------------	--------	---------

Versuche unter atmosphärischem Druck.

Atmosphärische Luft.

757,29	14° 27	0	28,40	757,29	756,76	99° 09	14° 58	-4,33	752,43	1716,08	1,36693	
754,85	16,00	0	47,57	754,85	754,68	99,81	16,69	-1,25	753,53	1718,22	1,36698	
756,33	14,10	0	42,06	756,33	756,03	99,86	14,78	-2,70	753,33	1716,06	1,36714	
754,75	17,64	+2,97	30,08	757,72	754,70	99,81	17,52	0	754,70	1719,43	1,36718	1,36706

Wasserstoffgas.

755,71	18° 21	+3,07	29,13	758,78	755,68	99° 04	18° 25	0	755,68	1724,79	1,36642	
755,65	18,46	0	27,43	755,65	755,30	99,82	19,29	-2,49	752,81	1722,08	1,36610	
755,63	20,21	+1,83	27,22	757,46	755,29	99,82	20,48	0	755,29	1722,19	1,36586	1,36613

Kohlensaures Gas.

756,31	17° 19	+0,30	48,81	756,61	756,36	99° 06	16° 62	0	756,36	1722,59	1,37048	
756,14	17,64	0	22,40	756,14	755,79	99,85	19,23	-0,86	754,93	1720,16	1,37088	
756,13	18,88	+0,86	30,95	756,99	756,57	99,87	18,69	0	756,57	1721,02	1,37100	
755,52	19,82	+1,92	30,90	757,44	756,10	99,85	19,47	0	756,10	1731,75	1,37094	
755,46	19,88	0	30,28	755,46	755,43	99,84	20,58	-1,47	753,96	1741,48	1,37164	1,37099

H .	t .	h .	v .	$H + h$.	H' .	T .	t' .	h' .	$H' + h'$.	v' .	$1 + 100\alpha$.	Mittel.
mm.		mm.	grm.	mm.	mm.			mm.	mm.	grm.		
Sickstoffoxydulgas.												
764,90	15° 85	0	30,40	764,90	764,79	100° 18	16° 44	-2,34	762,45	1731,02	1,37223	
754,45	19,40	0	26,37	754,45	754,32	99,80	19,83	-0,34	753,98	1723,80	1,37167	1,37195
Kohlenoxydgas.												
756,29	18° 42	0	27,50	756,29	756,14	99° 86	19° 59	-2,23	753,91	1724,20	1,36720	
754,75	16,11	+1,92	25,30	756,67	754,70	99,81	16,86	-2,66	752,05	1722,07	1,36654	1,36688
Schwefelgases Gas.												
759,58	18° 38	0	21,44	759,58	759,40	99° 98	19° 67	+2,67	762,07	1763,28	1,39094	
760,41	19,61	-1,54	25,79	758,87	760,66	100,03	19,88	+0,72	761,38	1768,20	1,38987	
762,46	17,63	-3,34	22,40	759,12	762,04	100,08	18,63	+0,06	762,10	1754,26	1,39004	1,39028
Cyngas.												
763,18	20° 30	+0,25	22,80	763,43	763,14	100° 12	21° 24	+0,70	763,84	1785,37	1,38766	
764,19	18,56	-1,44	25,62	762,75	764,08	100,15	19,72	+0,78	764,86	1764,23	1,38768	1,38767

Versuche unter hohen Drucken.

Atmosphärische Luft I.

[illegible]

Atmosphärische Luft II.

[illegible]

Wasserstoffgas.

[illegible]

Kohlensäure.

7747.43	18° 67'	1777.08	30.63	2524.51	1747.17	99° 52'	18° 55'	1786.54	2533.71	1736.40	1.38467
7503.86	16° 34'	1772.07	35.15	2522.45	1750.76	99° 65'	17° 03'	1769.75	2520.51	1761.36	1.38443
						99° 65'	17° 03'	1769.75	2520.51	1761.36	1.38455

Die atmosphärische Luft gab mir Zahlen, die das Mittel aus den vorherigen Versuchen etwas übertrafen. Der Unterschied ist jedoch unmerklich, und kann davon herühren, daß die Luft nicht genau dem Mariotte'schen Gesetze folgt.

Meine früheren Versuche gaben für den Wasserstoff und für die atmosphärische Luft einen gleichen Ausdehnungs-Coëfficienten; die neueren würden für den Wasserstoff einen etwas kleineren Coëfficienten wie für die Luft ergeben. Zu einem ähnlichen Resultat ist Hr. Magnus gelangt ¹⁾; allein die Unterschiede sind so gering, daß die Entscheidung der Frage schwierig ist; sie liegen in den Gränzen der Beobachtungsfehler. In der That findet man in Hrn. Magnus's Versuchen über die Luft mehrere Zahlen, die noch kleiner sind als die, welche er für den Wasserstoff erhalten hat, so daß die Aufgabe mir nicht gelöst zu seyn scheint. Man wird weiterhin sehen, daß die unter großen Drucken über die Ausdehnung gemachten Versuche sie in sehr netter Weise entscheiden.

Der Wasserstoff war mittelst sehr reinen Zinks dargestellt; er ging durch eine Waschflasche mit Wasser, zwei Röhren von 1 Meter Länge, voll Bimstein, getränkt mit einer concentrirten Kalilauge, eine Röhre von derselben Röhre gefüllt mit Bimstein, der mit einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd befeuchtet war. Hinter der Luftpumpe befanden sich zwei Röhren von 1 Meter Länge, gefüllt mit schwefelsaurem Bimstein, und eine Röhre, gefüllt mit Aetzkali in kleinen Stücken. Dieß letzte bezweckte die kleine Menge schwefliger Säure zurückzuhalten, die sich in Berührung des Wasserstoffs und des schwefelsauren Bimsteins gebildet haben konnte. Diese Vorsicht war bei den Versuchen der ersten Abhandlung vernachlässigt worden; allein ich hatte mich durch den

1) Annalen, Bd. LV S. 20.

Geruch überzeugt, daß bei keinem dieser Versuche schweflige Säure anwesend war.

Das Kohlenoxydgas gab dieselbe Zahl wie bei den früheren Versuchen (Annalen, Bd. LV S. 572).

Bei der Kohlensäure und dem Stickstoffoxydul sind die nach diesem Verfahren bestimmten Ausdehnungs-Coëfficienten etwas größer als die nach den früheren Methoden erhaltenen (Ann. Bd. LV S. 572, 577, 578). Diefes rührt ohne Zweifel davon her, daß diese Gase nicht genau dem Mariotte'schen Gesetze folgen, daß also ihre Volume bei 100°, unter dem stärkeren Druck, welchem sie nach den früheren Methoden bei dieser Temperatur unterworfen wurden, kleiner waren als sie nach erwähntem Gesetze seyn müßten. Wir müssen erwarten, ähnliche Resultate für alle stärker als die Luft zusammendrückbaren Gase zu finden.

Schweflige Säure und Cyan haben weit größere Ausdehnungs-Coëfficienten als die übrigen Gase. Meine früheren Versuche hatten dagegen für diese Gase Werthe ergeben, die den Coëfficienten der atmosphärischen Luft sehr wenig übertrafen. Die Unterschiede könnten davon herrühren, daß das schwefligsaure und Cyan-Gas weit zusammendrückbarer als die Luft wären, ihr Volum bei 100°, berechnet aus der Aenderung der Spannkraft, also viel zu klein wäre, und mithin einen zu kleinen Ausdehnungs-Coëfficienten ergäbe. Mich bemühend diese Vermuthung durch directe Versuche zu bewahrheiten, habe ich nach vielen Versuchen erkannt, daß meine früheren Versuche über die schweflige Säure und das Cyan einen sehr bedeutenden Fehler einschließen.

Ich fürchtete immer die Schwierigkeit der vollständigen Austrocknung des schwefligsauren Gases, da die Gegenwart einer kleinen Menge Wasserdampf in diesem so leicht löslichen Gase weit stärkere Störungen als bei den übrigen Gasen verursachen konnte. Meine ersten Versuche hatten für die schweflige Säure Zahlen gege-

ben, weit größer als diejenigen, bei welchen ich in meiner ersten Arbeit stehen blieb; allein ich fand, daß diese Zahlen desto kleiner wurden als das Gas langsamer in den Ballon hineingelassen wurde, was ich natürlich einer vollständigeren Austrocknung zuschrieb, und erst nachdem ich das Gas außerordentlich langsam eintreten liefs, es zwang, lange Zeit in den Röhren mit schwefelsaurem Bimstein zu verweilen, bevor es in den Ballon überging, glückte es mir, constante Zahlen zu erhalten. Bei dieser Verfahrungsweise stellte sich eine Fehlerquelle ein, die mir anfangs entging. Offenbar trat mit dem schwefelsauren Gase zugleich trockne Luft in den Ballon, in desto größerem Verhältnifs, je langsamer das Gas hineingelassen ward. Allein die Gegenwart einer kleinen Menge trockner Luft reicht hin, den Ausdehnungs-Coëfficienten der schwefligen Säure bedeutend zu verringern, weil dieses Gas sich dann ausdehnt, wie wenn es sich unter einem geringeren Druck befindet, und der Ausdehnungs-Coëfficient desselben nimmt sehr rasch mit dem Druck ab.

Ich glaubte anfangs, das Eindringen der Luft rühre davon her, daß die Apparate (vielleicht die Hähne der Pumpe unter dem Einflufs des sauren Gases) während der langen Zeit der Hineinlassung des Gases das Vacuum nicht völlig gehalten hätten. Ich wage nicht zu behaupten, daß dem wirklich so war; allein ich kann sagen, daß die Apparate, jedesmal vor Beginn einer Versuchsreihe mit einem neuen Gase, aufs sorgfältigste geprüft wurden.

Es giebt aber eine andere Fehlerquelle, gegen welche ich mich bei meinen früheren Versuchen nicht genug in Acht genommen hatte. Sie entspringt aus der ungemainen Schwierigkeit, den mit Schwefelsäure getränkten Bimstein von der eingeschlossenen oder absorbirten Luft vollständig zu befreien. So hatte ich bei meinen früheren Versuchen mit der schwefligen Säure gesehen, daß

dafs, nachdem der Apparat vier Mal hinter einander, wenigstens bis etwa auf 1 oder 2 Centimeter, ausgepumpt, und das schwefligsaure Gas jedesmal wieder hineingelassen worden war, doch das in dem Ballon enthaltene Gas bei der Probe sich noch mit einer beträchtlichen Menge Luft vermenzt erwies. Bei den gewöhnlichen Versuchen mit andern Gasen als die atmosphärische Luft evacuirt ich wenigstens 10 bis 12 Mal; bei den Versuchen mit der schwefligen Säure begnügte ich mich, wegen der sehr langsamen Einführung dieses Gases, mit 3- bis 4maligem Auspumpen. Bei den Versuchen mit dem Cyan pumpte ich nur zwei Mal aus, wegen der Schwierigkeit, diefs Gas im Zustande der Reinheit in bedeutender Menge darzustellen.

Bei den neuen Versuchen bereitete ich die schweflige Säure durch Reaction des Quecksilbers auf Schwefelsäure. Das Gas ging durch eine lange U-förmige Röhre, gefüllt mit concentrirter Schwefelsäure, welche die Gasblasen sehr langsam durchstrichen. Von da gelangte es in den Ballon, mittelst einer Röhre, an welche die kleine Luftpumpe angesetzt war. Diese Einrichtung erlaubte das Vacuum nicht blofs in dem Ballon, sondern auch in dem Entwicklungsapparat herzustellen. Es war übrigens leicht sich mittelst der gemeinschaftenden Röhren *FH* und *BI* zu versichern, dafs der Apparat vollkommen das Vacuum hielt.

So wurde der Apparat mit vollkommen reinem schwefligsaurem Gase gefüllt. Davon habe ich mich am Schlusse der Versuche überzeugt, indem ich die Spitze des Seitenrohrs *op* unter Quecksilber abbrach, und ein Theil des Gases, durch Einschüttung von Quecksilber in die Röhre *BI*, austreten liefs. Das Gas wurde von einer Kalilauge vollständig absorbt ¹).

1) Es bleibt noch zu wissen, ob das schwefligsaure Gas durch die concentrirte Schwefelsäure vollständig ausgetrocknet sey, und nicht kleine Portionen von dieser mit fortgerissen habe. Diefs scheint mir schwierig.

Eine ähnliche Vorkehrung wurde beim Versuch mit dem Cyan befolgt. Diefs Gas wurde durch Erhitzung aus Cyanquecksiber bereitet; und es durchstrich eine lange Säule concentrirter Schwefelsäure.

Nimmt man die durch diese letzte Methode gefundenen Zahlen an, eine Methode, die bei Gasen, welche nicht dem Mariotte'schen Gesetze folgen, alleinig vergleichbare Resultate über die Ausdehnung zu geben vermag, so sieht man, daß die verschiedenen Gase sehr ungleiche Ausdehnungs-Coëfficienten darbieten. Wir haben nämlich für diese Coëfficienten:

Wasserstoff	0,36613
Atmosphärische Luft	0,36706
Kohlenoxyd	0,36688
Kohlensäure	0,37099
Stickstoffoxydul	0,37195
Cyan	0,38767
Schweflige Säure	0,39028.

Schon vorhin habe ich bemerkt, daß die Ausdehnungs-Coëfficienten des kohlensauren und des Stickstoffoxydul-Gases sich, nach der letzten Methode bestimmt, größer ergeben, als wenn man sie aus den Aenderungen der Spannkraft berechnet. Weit größer sind die Unterschiede für sehr compressibele Gase, wie das Cyan und die schweflige Säure, was man aus den folgenden Resultaten erschen kann, die in derselben Versuchsreihe, wie die in vorstehender Tafel angeführten Zahlen, erhalten sind. In der That genügt es, um mit dem Apparat, Taf. I Fig. 3, bei ungeändertem Volum des Gases, die Aenderungen seiner Spannkraft, wenn es aus der Temperatur des schmelzenden Eises in die des siedenden Wassers gebracht wird, zu bekommen, das Niveau des Quecksilbers in der Röhre *FH* auf α zu halten, wäh-

rig durch directe Versuche zu entscheiden. Vielleicht wird der Ausdehnungs-Coëfficient durch eine unwägbare Menge Dampf merklich geändert.

rend der Ballon im siedenden Wasser ist, und den Niveau-Unterschied zwischen α und dem Meniskus des in der Röhre *BI* gehobenen Quecksilbers zu messen. Diese Bestimmungen wurden wirklich gemacht bei den drei Versuchen mit der schwefligen Säure und den beiden mit dem Cyan. Man braucht nur den Werthen H , t , h , ρ und $H+h$ in der vorherigen Tafel die folgenden hinzuzufügen:

	schweflige Säure			Cyan	
	I. mm	II. mm	III. mm	I. mm	II. mm
H'	759,31	760,71	762,13	763,07	764,07
h'	288,62	286,19	284,30	289,23	287,62
$H' + h'$	1047,93	1046,90	1046,43	1052,30	1051,69
T'	99°,98	100°,03	100°,08	100°,12	100°,15
t'	19,29	19,88	18,42	20,94	19,16
ρ'	21 ^{grm.} ,44	25 ^{grm.} ,79	28 ^{grm.} ,20	22 ^{grm.} ,80	25 ^{grm.} ,62
$1 + 100\alpha$	1,38439	1,38451	1,38470	1,38282	1,38298

Mithin haben wir erhalten:

Durch directe Messung der Ausdehnung Berechnet aus der Aenderung der Spannkraft

für die schweflige Säure.

	0,39094	0,38439
	0,38987	0,38451
	0,39004	0,38470
Mittel	0,39028	0,38453 ¹⁾

für das Cyan

	0,38766	0,38282
	0,38768	0,38298
Mittel	0,38767	0,38290.

Ich habe vorhin angeführt, dafs der Ausdehnungs-Coefficient der schwefligen Säure sehr rasch mit dem

1) Diese Zahlen weichen wenig von dem Mittel ab, das Hr. Magnus angenommen hat, aber nach drei Versuchen, die zu divergirende Zahlen gaben, nämlich 0,3897, 3839 und 3832.

Drucke zunehme; dies kann man aus dem folgenden Versuch ersehen, bei welchem der durch Eis erkaltete Ballon und die Ausdehnungsröhre FH bis β mit schwefliger Säure gefüllt ward. Die Röhre op wurde darauf vor der Lampe verschlossen, und nun das die Röhre FH füllende Gas, durch Einschüttung von Quecksilber in die Röhre BI , in den Ballon getrieben.

Uebrigens wurde der Versuch ausgeführt, wie im Bd. LV S. 562 angegeben ist. Man hatte:

$$\begin{array}{ll}
 H = 761^{\text{mm}},33 & H' = 761^{\text{mm}},08 \\
 t = 18^{\circ},83 & T' = 100^{\circ},04 \\
 h = 221^{\text{mm}},40 & t' = 19^{\circ},10 \\
 v = 25^{\text{grm}},36 & h' = 226^{\text{mm}},56 \\
 H + h = 982^{\text{mm}},73 & H' + h' = 987^{\text{mm}},64 \\
 v' = 1780^{\text{grm}},44 & 1 + 100\alpha = 1,39804.
 \end{array}$$

Für eine so geringe Druckänderung, wie die von 760^{mm} auf 980^{mm} änderte sich demnach der Ausdehnungs-Coëfficient der schwefligen Säure von 0,3902 auf 0,3980 und das Gas ist unter 980^{mm} noch nicht bei 0° seinem Liquefactionspunkt sehr nahe.

Hienach ist es wahrscheinlich, dafs die Dämpfe in geringer Entfernung von ihrem Liquefactionspunkt, mithin unter Umständen, in welche wir sie bei unsern Versuchen zur Bestimmung ihrer Dichte für gewöhnlich versetzen, Ausdehnungs-Coëfficienten besitzen, die von dem der Luft sehr verschieden sind.

Beschäftigen wir uns nun mit dem zweiten Theil der Tafel, welche die unter dem Druck von 2530^{mm} (etwa 3,33 Atmosphären) mit drei Gasen, Luft, Wasserstoff und Kohlensäure, angestellten Versuche enthält. Man erblickt darin das merkwürdige Resultat, dafs der Wasserstoff beinahe denselben Ausdehnungs-Coëfficienten behält wie unter dem atmosphärischen Druck; während die Luft und besonders die Kohlensäure eine sehr merkliche Zunahme ihres Coëfficienten darbieten.

Der Unterschied in der Ausdehnung der atmosphä-

rischen Luft und der Kohlensäure ist weit beträchtlicher in den Versuchen, in welchen der Druck bei 0° und 100° derselbe ist, als in denen, wo die Ausdehnungen aus den Aenderungen der Spannkraft berechnet wurden.

Zu gleicher Zeit sieht man, dafs, je beträchtlicher der Druck ist, unter welchem man die Gase untersucht, desto gröfsere Unterschiede zwischen ihren Ausdehnungs-Coëfficienten gefunden werden. Wasserstoff und atmosphärische Luft, die unter dem gewöhnlichen barometrischen Druck eine beinahe gleiche Ausdehnung besitzen, zeigen unter drei bis vier Mal stärkerem Drucke sehr beträchtliche Unterschiede.

Schlüsse.

Zusammengefaßt bestätigen meine Versuche nicht die bisher von allen Physikern angenommenen Grundgesetze der Theorie der Gase, nämlich:

1) dafs alle Gase sich zwischen gleichen Temperaturgränzen gleich viel ausdehnen;

2) dafs die Ausdehnung eines selben Gases zwischen denselben Temperaturgränzen unabhängig ist von dessen anfänglicher Dichte.

Müssen diese Gesetze von nun an aus der Wissenschaft verbannt werden? Ich glaube nicht. Ich glaube dafs diese Gesetze, wie alle bisher bei den Gasen aufgefundenen, z. B. das Gesetz der Volume u. s. w. *an der Gränze* richtig sind, d. h. dafs sie den Resultaten der Beobachtung desto näher genügen als man die Gase im Zustande gröfserer Verdünnung nimmt.

Diese Gesetze gelten für einen vollkommenen Gaszustand, dem sich die Gase, welche uns die Natur darbietet, mehr oder weniger nähern, je nach ihrer chemischen Natur, nach der Temperatur, unter welcher man sie betrachtet, und welche für jedes von ihnen mehr oder weniger von den Punkten des Uebergangs in einen an-

dem Aggregatzustand entfernt seyn kann; endlich, und vor allem, nach dem Grade ihrer Zusammendrückung.

XI. Untersuchungen über die Zusammensetzung des Wassers; von Hrn. Dumas.

(Ein in den *Compt. rend. T. XIV p. 537* mitgetheilte Auszug der Arbeit, an der Hr. Stas mitgewirkt hat.)

Das Wasser besteht aus Sauerstoff und Wasserstoff, in einem Verhältniß, das man theils messend, theils wägend festzustellen gesucht hat. Beide Methoden wurden von den HH. Berzelius und Dulong angewandt, und da sie genau zu demselben Resultat führten, so wurde dieses ohne Widerspruch als Ausdruck der Wahrheit angesehen. Ich werde zeigen, daß diese Uebereinstimmung zufällig war, aus einem doppelten Fehler entsprang, welcher schwerlich der Kritik der Chemiker entgangen seyn würde, wenn sie nicht seit langer Zeit gewohnt gewesen wären, die von Hrn. Berzelius festgesetzten Atomgewichte ohne Prüfung anzunehmen.

Aus meinen Versuchen geht hervor, daß das Wasser, dem Gewichte nach, aus 1000 Wasserstoff und 8000 Sauerstoff, also in dem einfachen Verhältniß 1 : 8 aus diesen beiden Körpern, zusammengesetzt ist. Die HH. Berzelius und Dulong haben sehr nahe dasselbe Verhältniß angenommen; denn sie betrachten das Wasser als bestehend aus 1000 Wasserstoff auf 8008 Sauerstoff. Wenn diese Zahl wirklich das Ergebniß ihrer Versuche ausdrückte, so müßte man die von mir heut vorgeschlagene Berichtigung als unbedeutend, und die langen, kostbaren und mühsamen Untersuchungen, denen ich mich hingab, als unnütz betrachten. Allein wenn man zu den Versuchen meiner berühmten Vorgänger zurückgeht, so findet man, daß sie auf fehlerhaft bestimmten Dichtig-

keiten des Wasser- und des Sauerstoffs beruhen; denn es ist gegenwärtig wohl erwiesen, daß die Dichtigkeit des Sauerstoffs nicht durch 1,026 vorgestellt werden kann, und, wie ich zeigen werde, die des Wasserstoffs auch nicht durch 0,0688 und 0,0687, zwischen welchen die HH. Berzelius und Dulong stehen blieben.

In der That nimmt man an, daß Wasserstoff und Sauerstoff sich, dem Volume nach, genau im Verhältniß 2 : 1 verbinden, und sucht daraus die Zusammensetzung des Wassers in Gewichtstheilen nach der Dichtigkeit dieser beiden Gase zu bestimmen, dabei ausgehend von der Dichtigkeit des Wasserstoffs, wie sie die HH. Dulong und Petit bestimmten, und von der Dichtigkeit des Sauerstoffs, wie sie von Hrn. Boussingault und mir gefunden ward, so findet man nicht das Verhältniß 1000 : 8008, sondern das 1000 : 8040, welches offenbar unzulässig ist. Indefs da alles glauben läßt, daß Wasserstoff und Sauerstoff in ihrem Verhalten unter verschiedenem Druck nicht merklich von einander abweichen, und ihr Ausdehnungs-Coëfficient auch keinen merklichen Einfluß auf das in Rede stehende Verhältniß ausüben kann, so muß entweder die von Dulong bestimmte Dichte des Wasserstoffs unrichtig, oder das Gay-Lussac'sche Gesetz über die Verbindung der Gase nur ein angenähertes seyn.

Jedenfalls war es also unerläßlich, die Dichtigkeit des Wasserstoffs zu prüfen, da man aus den bisher bekannten Dichtigkeiten der Gase nichts über die wahre Zusammensetzung des Wassers schliessen konnte.

Allein Hr. Berzelius hat die Zusammensetzung des Wassers aus einem directeren Versuch hergeleitet. Er hat Kupferoxyd mittelst Wasserstoff reducirt, und das somit aus einer bekannten Menge Sauerstoff gebildete Wasser aufgefangen. Er hat drei Versuche dieser Art gemacht, die ihm im Mittel 1000 Wasserstoff auf 8008 Sauerstoff gaben.

Ein englischer Chemiker, der Dr. Prout, hat schon die Meinung geäußert, daß das Wasser wohl 1000 Wasserstoff auf 8000 Sauerstoff enthalten könnte; allein man hat ihm das Resultat dieser Versuche entgegengesetzt, als beweisend, daß dergleichen Verhältnisse Spiele der Einbildungskraft wären, die keine Beachtung verdienten.

Um zu zeigen, wie sehr man sich durch ein übertriebenes Vertrauen zu den Verfahrungsweisen dieser Bestimmungen hat misleiten lassen, braucht man nur die Zahlen von drei Versuchen des Hrn. Berzelius zu vergleichen:

1. Versuch	1000	Wasserstoff	=	8042	Sauerstoff
2. - -	1000	- -	=	7936	- -
3. - -	1000	- -	=	8035	- -

Mittel 8010 Sauerstoff.

Daraus, daß man die Zahlen 805..., 804... und 793..., deren Mittel 801... ist, gefunden hat, ist man sicherlich durch nichts zu dem Schluß berechtigt, daß die wahre Zahl 800 sey. Man kann nicht für $\frac{1}{800}$ einstehen, wenn man nur drei Versuche macht, die unter sich um $\frac{1}{800}$ abweichen, und Versuche von einer solchen Verschiedenheit in ihren Resultaten berechtigen nicht die Correction von $\frac{1}{800}$ zu verwerfen, die hinreicht, das Mittel mit den Ansichten des Dr. Prout in Einklang zu bringen.

Gestehen wir, daß die Ansichten des Dr. Prout bisher noch keiner so aufrichtigen und gründlichen Prüfung unterworfen wurden, als sie es ihrer hohen Wichtigkeit wegen verdienen. Ich weiß nicht, ob diese Ansichten in ihrer ganzen Ausdehnung wahr sind; allein um es zu erfahren, muß man die Bestimmung der Atomgewichte in einem großen Maasstabe wiederholen, nach Mittelwerthen aus zahlreichen Versuchen und unter Vernachlässigung keiner der Berichtigungen, welche die Physik zu beachten lehrt.

Wenn diese Berichtigungen an den Versuch des Hrn. Berzelius angebracht worden wären, würden die Resultate, die schon so weit von dem angenommenen Mittel abweichen, noch mehr von demselben abgewichen seyn.

Die erste, an dem rohen Resultat des Versuchs zu machende Berichtigung besteht in der Reduction des Gewichts des gebildeten Wassers auf das Vacuum, um das absolute Gewicht zu erhalten. Diese Berichtigung steigt beim Gewicht des Wasserstoffs auf nicht weniger als auf 10 bis 12 Milligrm., bei Versuchen, bei denen man glaubte auf eine Genauigkeit von 1 Milligrm. zählen zu können. Aus demselben Grunde muß man auch das Gewicht des angewandten Sauerstoffs auf das Vacuum reduciren.

Andererseits erfordert die Austrocknung des Wasserstoffs viel kleinlichere Vorsichtsmafsregeln als Herr Berzelius angewandt hat. Er setzt nämlich voraus, ein Gas werde schon absolut getrocknet, wenn es eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre rasch durchströmt. Erfahrung und Raisonement zeigen aber, dafs dem nicht so ist. Das Gas nun, welches durch Umwandlung in Wasser verschwindet, bot dem Dampf einen Raum dar, welcher, indem er schwindet, dessen Verdichtung bedingt. Mithin fügt sich alles hygrometrische Wasser des verbrauchten Gases dem erzeugten Wasser hinzu, sobald das verbrannte Wasserstoffgas nicht trocken ist.

Gesetzt endlich die Gewichte wären aufs Vacuum reducirt und die Gase vollkommen trocken, so würden die Versuche des Hrn. Berzelius doch noch vielen Zweifel über die wahre Zusammensetzung des Wassers übrig lassen, schon dadurch, dafs sie nur mit 10 bis 12 Grammen angestellt sind.

Diese Versuche sind also nicht zahlreich genug; sie sind in einem zu kleinem Maafsstab angestellt; sie entbehren der unerläßlichen Berichtigungen, welche die daraus abgeleiteten Ziffern vollständig verändern würden;

alle diese Gründe mußten mich veranlassen sie wieder aufzunehmen.

Meine erste Sorge ging dahin, mir vollkommen reines Wasserstoffgas zu verschaffen. In dieser Beziehung glaube ich nichts zu wünschen übrig gelassen zu haben; wenn ich die sehr einfachen Mittel anwandte, die ich allgemein von den Chemikern bewährt und befolgt gesehen habe, welche seit lange von meinen Versuchen Kenntniß nehmen konnten.

Die Unreinigkeiten des aus Zink, Wasser und Schwefelsäure erhaltenen Wasserstoffs können bestehen aus Stickstoffoxyde, schwefliger Säure, Arsenik- und Schwefelwasserstoff. Die Stickstoffoxyde kommen von unreiner Schwefelsäure; man muß sich also zuvor von deren Reinheit überzeugen. Die schweflige Säure findet sich zuweilen in der Schwefelsäure, die man versucht hat durch einen Strom schwefliger Säure von den Stickstoffverbindungen zu trennen. Vom Wasserstoff mit fortgerissen und diesem folgend würde sie sehr bedeutende Fehler veranlassen. Arsenik- und Schwefelwasserstoffgas, besonders das letztere, zeigen sich fast beständig bei diesen Versuchen.

Man muß also reine Schwefelsäure anwenden und das Gas durch einige geeignete Reagenzien leiten, um ihm die beigemengten Spuren von Schwefelwasserstoff und Arsenikwasserstoffgas zu nehmen. Eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd hält den Schwefelwasserstoff zurück, eine von schwefelsaurem Silberoxyd den Arsenikwasserstoff. Ich schütete diese Lösungen in U-förmige Röhren, gefüllt mit Glasstücken, wodurch die Flüssigkeiten eine für die Wirkung, die sie ausüben sollen, gehörig große Oberfläche erhalten. Gewöhnlich bildet am Schlusse der Versuche in den Röhren, die fast ein Meter lang sind, der farbige Theil eine Zone von kaum über drei oder vier Centimetern.

Hierauf geht das Gas durch ähnliche Röhren voll

Bimstein, befeuchtet mit einer concentrirten Kalilauge; von da in eine Röhre, die gewöhnliches Kali in Stücken enthält, endlich in eine andere, die zuvor geglühtes Aetzkali einschließt.

Das so gereinigte Wasserstoffgas ist vollkommen geruchlos; ich habe oft wohl hundert Liter entwickelt, ohne den mindesten Geruch zu verspüren. Allein es ist noch nicht trocken. Zur Austrocknung desselben habe ich bald concentrirte Schwefelsäure, bald wasserfreie Phosphorsäure angewandt. Die Schwefelsäure ist sehr zweckmäfsig, wenn man im Winter operirt oder wenn man die Austrocknungsröhren, durch Umhüllung mit Eis, auf Null erhält. Wurde wasserfreie Phosphorsäure angewandt, so zertheilte ich sie mittelst grofser Stücke Bimstein.

Das reine und trockne Wasserstoffgas wird einige Stunden lang aufgeopfert, um damit alle Luft aus den Apparaten zu treiben.

Das Kupferoxyd bringt man in einen Ballon von sehr hartem Glase, worin es einen ganzen Tag im Glühen erhalten werden kann, ohne dafs der Ballon seine Gestalt, ja nicht einmal den Glanz seiner Oberfläche einbüfst. Zum Erhitzen benutzte ich Weingeistlampen mit doppeltem Luftzug von neuer Construction, worin ich den Alkohol mittelst einer Hülle von Wasser auf einer niederen Temperatur erhalte.

Die zu diesen Versuchen angewandten Ballone lieferte mir der Baron von Klinglin, der in seinen schönen Glashütten in den Ebenen von Walsch und Valeristhal alle Glasgeräthe, deren der Chemiker bedarf, von hartem Glase macht. Es sind Kugeln mit zwei Hälsen; einem kurzen, durch welchen der Wasserstoff eintritt, und einem weit längeren, durch welchen der Ueberschuß dieses Gases und das gebildete Wasser fortgeht. Die eigenthümlichen Schwierigkeiten, welche die Anfertigung dieser Kugeln darbieten, haben tausenderlei

Hindernisse in den Weg gelegt, die aber endlich doch überwältigt wurden. Zuletzt habe ich Ballone erhalten, die wohl gekühlt waren, um allen Temperaturwechsel zu widerstehen, dabei hart genug, um einer längeren Rothglühhitze ohne Verlust ihres Glanzes zu ertragen, und versehen mit einem Hals von einem Meter Länge, in welchem die Erkaltung und Verdichtung des gebildeten Wassers stattfand.

Nach Einführung des Kupferoxyds in den Ballon, befestigt man auf dem kurzen Hals einen Hahn, und schließt die entgegengesetzte Seite mittelst eines Würfels (*dé*) von Kautschuck. Nachdem man sich überzeugt, daß das System das Vacuum hält, leitet man einen mittelst Schwefelsäure getrockneten Luftstrom durch die Kugel, und erhitzt diese bis zur Rothgluth. Sind sonach 15 bis 20 Liter Luft durchgeleitet worden, so zieht man die Lampe fort, und läßt den Apparat erkalten, während noch 15 bis 20 andere Liter trockne Luft hindurchgehen.

Ist sonach alle zufällige Feuchtigkeit entfernt und der Ballon vollständig erkaltet, so macht man ihn luftleer und wägt ihn. Man verificirt das Vacuum und wägt abermals. Hierauf verbindet man ihn mit dem Apparat, aus welchem sich Wasserstoff entwickelt.

Man ajustirt die zur Auffangung des flüssigen Wassers bestimmten Apparate und die Austrocknungs-Röhren, welche das hygrometrische Wasser des überschüssigen Gases zurückhalten sollen. Diese Röhren sind genau so eingerichtet wie die vor dem Kupferoxyd befindlichen. Sie werden zuvor gewogen, so daß man, wenn man sie nach dem Versuch wieder wägt, das Gewicht des gebildeten Wassers hat.

So wie das Kupferoxyd dunkelroth glüht, beginnt die Reduction, und das Wasser rieselt in Fülle; allein nach Ablauf einiger Stunden verlangsamt sich die Wasserbildung, und erst nach zehn bis zwölf Stunden ist sie beendigt. Es ist daher kein Leichtes, zum wenigsten

16 bis 18 Stunden auf die Ausführung eines jeden Versuches zu verwenden, abgesehen davon, daß die vorläufigen Einrichtungen mir beständig zwei bis drei Tage Arbeit kosteten.

Wenn ich hinzufüge, daß ich bei meinen verschiedenen Versuchen mehr als ein Kilogramm Wasser erhielt, welches ich der Academie vorzeige; daß es das Product von neunzehn Operationen ist, deren Zahlen in nachstehender Tafel vereinigt sind; endlich, daß ich, mitgezählt die durch Zufall verunglückten, nicht weniger als 40 bis 50 solcher Versuche angestellt habe, so wird man sich eine richtige Idee von der Zeit und Mühe machen, die mir diese Bestimmungen gekostet haben.

Ich muß sogar hinzufügen, daß die nothwendige Dauer dieser Operationen, welche mich zwang, die Arbeit bis tief in die Nacht zu verlängern, und meistens die Wägungen um zwei und drei Uhr Morgens vorzunehmen, eine reelle Fehlerquelle ausmacht. Ich wage nicht zu behaupten, daß solche Wägungen eben so viel Zutrauen verdienen, wie wenn sie unter günstigeren Umständen und von einem nicht durch 15- bis 20stündige unausgesetzte Aufmerksamkeit ermüdeten Beobachter ausgeführt worden wären.

Trock- nende Säure ¹⁾ .	Gewicht			
	des luftleeren Ballons		der Gefäße	
	mit Kupferoxyd.	mit reducirtem Kupfer.	zur Auffangung des Wassers.	mit dem erhal- tenen Wasser.
<i>S</i>	291,985	278,806	480,807	495,634
-	344,548	324,186	488,227	511,132
-	316,671	296,175	439,711	462,764
<i>P</i>	625,829	568,825	884,190	948,323
<i>S</i>	804,546	728,182	887,331	973,291
-	533,726	490,155	867,159	916,206
-	661,915	627,104	839,304	878,482
<i>P</i>	612,625	566,738	824,624	876,244
-	904,643	844,612	822,660	890,246
<i>S</i>	642,325	590,487	741,095	799,417
<i>P</i>	587,645	535,137	874,832	933,910
-	673,280	613,492	931,487	998,700
<i>S</i>	660,855	598,765	682,374	752,273
-	642,325	590,487	741,097	799,455
-	937,845	881,362	1064,762	1128,319
<i>P</i>	756,352	719,563	878,640	920,030
-	754,162	720,000	887,817	926,275
-	759,762	727,632	888,662	924,837
-	747,652	716,825	877,862	912,539

Ich that mein Bestes, und indem ich hier alle Umstände meiner Versuche angab, hatte ich nur den einzigen Zweck, die Chemiker in den Stand zu setzen, ihren Werth zu würdigen, und die etwaigen Fehler aller Art, welche sie mit sich führen können, zu beurtheilen.

Wenn man glaubte, diese Versuche ließen sich abkürzen, so würde man bald sehen, daß dem nicht so ist. Zusammengefaßt bestehen sie nämlich aus folgenden Operationen:

- 1) Entwicklung von Wasserstoff in dem Apparat, um die Luft auszutreiben.

1) *S* und *P* bedeuten Schwefelsäure und Phosphorsäure.

des Wassers.

Gewicht		Robes Aequivalent des Sauerstoffs.	Aequivalent des Wasserstoffs bericht. wegen d. in der angewandt. Schwefels. enth. Luft.
des verzehrten Sauerstoffs.	des erhaltenen Wassers.		
13,179	14,827	1250,5	1249,6
20,362	22,905	1249,0	1248,0
20,495	23,053	1248,1	1247,2
57,004	66,044	1250,6	1249,0
76,364	85,960	1256,2	1254,6
43,571	49,047	1256,3	1255,0
34,811	39,178	1254,6	1253,3
45,887	51,623	1250,0	1249,0
60,031	67,586	1258,3	1255,1
51,838	58,320	1250,4	1248,9
52,508	59,078	1251,2	1249,0
99,789 ¹⁾	67,282	1253,3	1250,8
62,090	69,899	1257,7	1254,8
51,838	58,360	1258,1	1256,2
56,483	63,577	1255,8	1252,2
36,789	41,390	1250,6	1249,1
34,162	38,458	1257,3	1255,1
32,133	36,175	1257,5	1254,7
30,827	34,677	1248,8	1248,0
Mittel		1253,3	1251,5

2) Wägung des Ballons voll Kupferoxyd und geleert von Luft.

3) Wägung der zur Auffangung des Wassers bestimmten Apparate.

4) Ajustirung des Apparats.

5) Reduction.

6) Erkaltung des Apparats bei unterhaltenem Wasserstoffstrom.

7) Wägung des Ballons erkaltet und geleert von Wasserstoff.

8) Vertreibung des Wasserstoffs aus den das Wasser

1) Wohl 59788 O und 67213 H. P.

enthaltenden Apparaten mittelst eines Stroms trockner Luft.

9) Wägung der das Wasser enthaltenden Apparate.

Wohl verstanden unter Voraussetzung, daß der ganze vorherige Tag zur Hinüberleitung trockner Luft über das heiße Oxyd und zur Vorbereitung aller Wägungen geopfert worden ist.

Freilich könnte man die Versuche abkürzen, wenn man die bei jedem zu erzeugende Wassermenge verringern wollte; allein man muß einen besonderen Umstand in Obacht ziehen, um zu beurtheilen, bis zu welchen Punkt diese Verringerung erlaubt wäre.

Unter allen Analysen, die ein Chemiker vornehmen kann, schließt die des Wassers die meiste Unsicherheit ein. In der That ein Theil Wasserstoff verbindet sich mit acht Theilen Sauerstoff zur Bildung von Wasser, und nichts würde genauer seyn als die Analyse des Wassers, wenn man den Wasserstoff und das aus seiner Verbrennung entstehende Wasser wägen könnte.

Allein unter dieser Form ist der Versuch unmöglich. Wir sind genöthigt das Wasser und den zu seiner Bildung verbrauchten Sauerstoff zu wägen, um, durch den Unterschied, das Gewicht des darin eingegangenen Wasserstoffs herzuleiten. Ein Fehler von $\frac{1}{50}$ in dem Gewicht des Wassers oder von $\frac{1}{80}$ in dem Gewicht des Sauerstoffs, afficirt um eine Größe gleich $\frac{1}{50}$ oder $\frac{1}{80}$ das Gewicht vom Wasserstoff. Fallen diese Fehler in gleichen Sinn, so addiren sie sich, und man hat Fehler, die bis $\frac{1}{40}$ gehen.

Man darf sich also nicht wundern, wenn die HH. Berzelius und Dulong das Atomgewicht des Wasserstoffs in der That nur bis $\frac{1}{60}$ genau bestimmt haben. Was allein verwundern muß, ist, daß sie glaubten, diese Bestimmung erreiche eine Genauigkeit bis $\frac{1}{1000}$.

Ich würde mich glücklich schätzen, wenn die Zukunft zeigte, daß meine Versuche das Atomgewicht des

Was-

Wasserstoffs bis auf $\frac{1}{1000}$ genau geben; ich wäre gern bis $\frac{1}{10000}$ gelangt, vermochte es aber nicht, und überlasse daher geschickteren Händen das Verdienst so weit zu gelangen. Es ist mir begegnet, dafs, in dem Maafse als ich das Gewicht des gebildeten Wassers und die Dauer der Versuche vergrößerte, Fehlerquellen eintraten, welche die Genauigkeit verringerten.

Wie dem auch sey, so kann doch das Atomgewicht des Wasserstoffs kaum unter 12,50 liegen, wenn das des Sauerstoffs durch 100 vorgestellt wird. Meine Versuche setzen es zwischen 12,50 und 12,56, und wenn sie auch vom philosophischen Gesichtspunkt einiges zu wünschen übrig lassen, genügen sie doch überreichlich allen practischen Bedürfnissen.

Ein Chemiker, der das Wasser als aus 1 Wasserstoff und 8 Sauerstoff gebildet ansieht, wird niemals Gefahr laufen, bei seinen Versuchen oder Rechnungen einen Fehler zu begehen, weil er gefunden hat, dafs dasselbe enthält:

8 Sauerstoff und	1 Wasserstoff
80	10
800	100
8000	1001 oder 1003.

Ich weiß jetzt, welche Fehlerquellen mir begegnet sind, und durch welche Mittel ich sie zu vermeiden habe. Vielleicht werde ich diese Untersuchung dereinst wieder aufnehmen, da ich sie für eine der feinsten und wichtigsten der Physik halte. In der That, wenn die Moleküle der elementaren Körper sämmtlich Multipla von denen des Wasserstoffs sind, so kann Keiner voraussehen, zu welchen Folgerungen eine solche Relation die Chemiker führen werde, wenn diese wagen sich derselben anzuvertrauen.

Die Dichtigkeit des Wasserstoffgases kann uns in dieser Hinsicht nichts mehr lehren als was wir aus der Analyse des Wassers selbst ableiten können. Hr. Bous-

singault und ich haben gefunden, daß diese Dichte zwischen 0,0691 und 0,695 liegt, Zahlen die merklich größer sind als die von den HH. Berzelius und Dulong gegebenen: 0,0687 bis 0,0688.

Die von den HH. Berzelius und Dulong bestimmten Dichtigkeiten der Gase sind im Allgemeinen zu gering, ausgenommen beim Stickstoff. Wahrscheinlich rührt dies her von einem Fehler in der Messung der Temperatur und von einer zufälligen Vermengung des gewägten Gases mit Luft.

Könnte man die Dichte des Wasserstoffs so genau bestimmen, daß sich für die vierte Decimale einstellen ließe, so würde dies für die gegenwärtige Erörterung sehr wichtig seyn. Allein es bedürfte dazu einer großen Zahl von Wägungen, und bisher sind deren nur fünf ausgeführt. Späterhin werden wir das dabei befolgte Verfahren und den Mittelwerth der erhaltenen Resultate kennen lehren.

Gegenwärtig will ich nur feststellen, was Hrn. Berzelius's Bestimmungen der Atomgewichte und insbesondere dessen Synthese des Wassers in der vom Dr. Prout erhobenen Frage unentschieden lassen. Es ist mir nicht unbekannt, daß der Dr. Turner in England vor einigen Jahren untersucht hat, ob die von Hrn. Berzelius gegebenen Atomgewichte mehr der Erfahrung entsprächen als die aus den Ansichten des Dr. Prout hervorgehenden, und daß er Hrn. Berzelius Recht gegeben; allein ich muß hinzufügen, daß Turner keine hinreichend empfindliche Methode anwandte, um die Frage zu entscheiden.

Aus meiner eigenen Erfahrung muß ich schließen, daß das Gewicht eines Wasserstoff-, Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffmolecils in den Verhältnissen $1 : 6 : 7 : 8$, stehen, Verhältnisse, die fast unbedeutende Fehler einschließen.

Um ihre Genauigkeit zu bestätigen und die anderen

Atomgewichte zu controliren, muß man den durch die neue Analyse der Kohlensäure geöffneten Weg betreten, d. h. Analysen oder Synthesen in einem großen Maasstabe unternehmen, und sehr einfache Reactionen sehr reiner Körper benutzen.

Aus dem Grunde will ich hier als Beispiel die Analyse des Kalkspath geben. Der dazu verwandte war von Hrn. E. Robert gesammelt und mir zu meinen Versuchen überlassen. Nach einer mit 30 Grm. angestellten Analyse enthält derselbe:

Kohlensuren Kalk	29,991	9997,0
Kieselerde	0,004	1,3
Eisenoxyd	0,005	1,7
Bittererde	Spur	Spur
Manganoxyd	Spur	Spur
	<hr/> 30,000	<hr/> 1000,0

Geglüht, bis er nichts mehr an Gewicht verlor, lieferte dieser Kalkspath nach drei Versuchen folgende Resultate, wobei die Wägungen aufs Vacuum reducirt sind.

Gewicht des Kalkpaths.	Gewicht des Kalks.	Kalk in 100.
49 ^{grm.} ,916	28,016	56,12
50,497	28,305	56,04
64,508	36,167	56,06.

Bestätigen sich diese sehr einfachen, leicht wiederholbaren Versuche durch neue, so muß daraus geschlossen werden, daß das Atomgewicht des Calciums genau das zwanzigfache des Wasserstoffs ist.

Ich sagte, und wiederhole es, daß alle Atomgewichte einer sorgsamten Revision bedürfen; daß, ohne die Meinungen des Dr. Prout anzunehmen oder zu verwerfen, ich einzugestehen genöthigt bin, daß sie im Allgemeinen mit meinen eigenen Versuchen übereinstimmen, daß also den Untersuchungen eine fruchtbare Bahn geöffnet ist,

dort, wo man jede fernere Untersuchung für überflüssig halten konnte. Seit lange mit Arbeiten anderer Natur beschäftigt, kann ich diese Richtung nicht verfolgen; allein ich hoffe, daß sie nicht lange unbenutzt bleiben, vielmehr der Wissenschaft bald Früchte tragen wird.

**X. *Ein Adhäsionsphänomen; beobachtet vom
Dr. E. Biewend in Clausthal.***

Damit beschäftigt mir eine kleine Skale von Gold-Platin und Gold-Silberlegirungen zu pyrometrischen Versuchen darzustellen, schmolz ich mehrere Stückchen chemisch und mechanisch reinen Goldes vor dem Löthrohre auf Kohle zu Kugeln von etwa 1 Millimeter Durchmesser, welche nach dem Erstarren in ein Porcellanschälchen zusammengeworfen wurden. Mit einigem Erstaunen bemerkte ich später, daß mehrere dieser Goldkugeln zu zwei oder drei so fest an einander hafteten, daß es schien, als wären sie an einem Punkte ihrer Oberfläche an einander geschmolzen. In diesem Zustande die eine Kugel mit einer Pincette gefaßt, blieb die andere in jeder Richtung unbeweglich sitzen, und konnte selbst durch heftiges Aufstauchen der die Pincette haltenden Hand nicht abgeworfen werden.

Nach der Trennung zweier Kugeln hafteten dieselben oft von Neuem beim Zusammenbringen an einander, wenn die Oberflächen noch rein waren; aber ein Berühren derselben und längeres Liegen an der Luft scheint diese Aeußerung gegenseitiger Anziehung ganz aufzuheben.

Beim Silber konnte ich diese auffallende Adhäsionserscheinung nicht wahrnehmen (vermuthlich weil die Cohäsion des Silbers schon bedeutend geringer als die des Goldes ist, und weil dasselbe im geschmolzenen Zustande schwieriger mit vollkommen reiner Oberfläche darzustel-

len ist), wohl aber bei Legirungen von Gold und Silber, selbst wenn das Gold nur 50 Proc. der Legirung betrug.

Ob ich auch Gold-Platinlegirungen in dieser Beziehung untersucht habe, ist mir nicht mehr gegenwärtig.

Das Anhaften der Kügelchen an einander scheint durch Wärme sehr befördert zu werden.

Wenn nun auch jene Beobachtung von keinen besonderen Folgen zu seyn scheint, so könnte dieselbe doch vielleicht ein kleines interessantes Experiment liefern, durch welches man auch ohne Luftpumpe erweist, daß Flächenanziehung oder Adhäsion vom Luftdruck unabhängig existirt, und daß die Anziehungserscheinungen (der Adhäsion oder auch der chemischen Verwandtschaft) zwischen zwei dazu befähigten Körpern schon durch eine äußerst dünne Scheidewand eines fremden Körpers verhindert werden aufzutreten. Wäre dieß nicht, so würde es ja ein Leichtes seyn die Größe der Verwandtschaft der verschiedenen Körper mit Genauigkeit relativ in Zahlen auszudrücken.

XI. *Saponit und Rosit, zwei neue Minerale; untersucht von L. F. Svanberg.*

(Aus den *K. Vetensk. Handling.*, mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

S a p o n i t.

Dieß Mineral hat in seinen äußeren Kennzeichen viele Aehnlichkeit mit dem Seifenstein oder Soapstone der deutschen und englischen Mineralogen. Bei uns ist ein hieher gehöriges Fossil bis jetzt noch nicht gefunden und beschrieben worden, weshalb es mir erlaubt seyn mag, die Aufmerksamkeit auf das gegenwärtige zu lenken, welches im Kirchspiel Svärdsjö in Dalarne vorkommt, theils

in der nunmehr verlassenen Brusksveds-Grube, theils in der Svartviks-Grube. Am letzteren Ort kommt es in Nestern von höchstens zwei Zoll Mächtigkeit vor, und ist, wenn es im feuchten Zustand aus der Grube genommen wird, so weich, daß es sich gewöhnlich wie Butter ausstreichen läßt, weshalb auch einige Bergleute, als sie es zuerst antrafen, glaubten einen Stoff gefunden zu haben, der die Butter ersetzen könnte, zu ihrer Verwunderung aber bald erfuhren, daß er ganz von dieser verschieden sey. An der Luft erhärtet das Mineral allmählig, zerfällt aber beim Trocknen größtentheils zu einem lockeren Pulver, wiewohl es zuweilen auch glückt Stücke zu erhalten, mit welchem dieß nicht der Fall ist. Die Ursache, daß der größte Theil der hieher gehörigen Massen beim Trocknen so leicht zerfällt, scheint darin zu liegen, daß das Mineral so selten als eine zusammenhängende und compacte Masse vorkommt, sondern größtentheils fein eingesprengt und vertheilt in seinem Muttergestein.

Das Mineral, so wie es ist nach dem Trocknen und Erhärten an der Luft, hat eine unbedeutende Härte, etwa gleich der des Talks oder etwas darunter, so daß es leicht mit dem Nagel geschabt werden kann. Im Wasser zerfällt es schnell. Von Salzsäure wird es in der Wärme leicht gelöst, auch von Schwefelsäure in der Kälte zersetzt, doch etwas langsam; hat man hiebei nicht reine Stücke des Minerals, so entwickeln sich kleine Gasblasen, bestehend aus Kohlensäure, die von eingemengtem Bitterspath herrührt. Das Mineral ist theils farblos, theils zieht es sich in's Gelbe und Röthliche. Es ist ganz ohne Blätterdurchgänge und vollkommen derb. Im Bruch schwach, aber etwas glänzend; Strich glänzend. Es ist fettig und schlüpfrig anzufühlen, hängt nicht an der Zunge; schwach durchscheinend.

Im Kolben vor dem Löthrohr giebt es reichlich Was-

ser und zeigt einen geringen Gehalt an Bitumen. Für sich in dünnen Splintern schmilzt es zu einem weissen blasigen Email, doch läst sich keine ganz geflossene Kugel erhalten, sondern nur ein an der Oberfläche schlackiges Glas. Von Borax wird es gelöst; zu Phosphorsalz gesetzt hinterläst es ungelöst ein Skelett von Kieselerde. Mit Soda schmilzt es zu einem undurchsichtigen Glase. Bei einem vergleichenden Löthrohrversuch mit Soapstone von Cornwall zeigte sich dieser etwas leichter schmelzbar, sowohl für sich, als mit Soda.

Die chemische Untersuchung dieses Minerals wurde folgendermaassen bewerkstelligt. Das fein geriebene und geschlemmte Pulver wurde über Schwefelsäure im Exsiccator (nicht im Vacuo) in gewöhnlicher Temperatur mehre Tage lang getrocknet, bis es nichts mehr an Gewicht verlor. Darauf geglüht, gab der Gewichtsverlust den Wassergehalt, zugleich mit dem geringen Gehalt an Bitumen zu erkennen. Das so geglühte Pulver, welches jetzt schwer von Säure angegriffen ward, wurde mit kohlen-saurem Kali-Natron gebrannt, dann in schwacher Säure gelöst, und die Kieselerde durch Eintrocknen abgeschieden. Die nach Befeuchtung mit Salzsäure behandelte Masse wurde in Wasser gelöst und die zurückgebliebene Kieselerde abfiltrirt, durch Wiederauflösung in kohlen-saurem Alkali in der Wärme auf ihre Reinheit geprüft, und eben so behandelt wie das geglühte Mineralpulver. Der Lösung, die bei Absonderung der Kieselerde durch's Filtrum gegangen war, wurde ein gröfser Ueberschufs von Salmiak und dann kohlen-saures Ammoniak hinzugesetzt. Der entstandene Niederschlag von Thonerde und Eisenoxyd wurde fast vollkommen ausgewaschen, aufs Neue in Salzsäure gelöst, gemengt mit Salmiak und abermals mit kohlen-saurem Ammoniak gefällt, endlich Thonerde und Eisenoxyd vollkommen ausgewaschen mit Wasser, dem etwas kohlen-saures Ammoniak hinzugesetzt war. Der durch kohlen-saures Ammoniak erhaltene Niederschlag

wurde getrocknet, geglüht, gewägt, aufgelöst in Salzsäure, dabei das Gewicht der eingemengten Kieselerde bestimmt und die Thonerde mittelst eines hinzugesetzten Ueberschusses von Aetzkali ausgezogen, dann das ungelöst gebliebene Eisenoxyd nach Auflösung in Salzsäure mit bernsteinsaurem Natron gefällt, und die nach Abfiltrirung erhaltene Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali auf Mangan und Talk untersucht. Das Gewicht der Thonerde ergab sich dann durch Subtraction des Gewichts aller übrigen Bestandtheile von dem gemeinsamen Gewicht Aller.

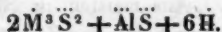
Die gemeinsamen Lösungen, welche nach Abfiltration des mit kohlensaurem Ammoniak erhaltenen Niederschlags durchgegangen waren, wurden zur vollständigen Verjagung des kohlensauren Ammoniaks erwärmt, eingedunstet, und der dabei entstandene Niederschlag warm in Salzsäure gelöst. Die Lösung, schwach mit Aetzammoniak übersättigt, lieferte immer einen geringen Niederschlag von einigen Grammen, welcher sich als Thonerde ergab, die von dem großen Ueberschufs des vorhin zur Fällung angewandten kohlensauren Ammoniaks aufgelöst worden war. Nach Abfiltration dieser Thonerde wurde die Talkerde warm mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, nach Absonderung des Kalks die Talkerde aus der Lösung gefällt durch phosphorsaures Natron, dem etwas Aetzammoniak zugesetzt worden, und das Waschwasser, nach Auslaugung der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde, abermals mit phosphorsaurem Natron gefällt. Der Gehalt an Talkerde in der geglühten phosphorsauren Talkerde wurde zu 36,67 Proc. berechnet.

Auf solche Weise fand sich die procentische Zusammensetzung des Brusksveder Minerals:

Kieselsäure	50,8	Sauerstoff:	26,44	5
Talkerde	26,5		10,26	10,47
Kalk	0,7		0,21	
Thonerde	9,4		4,39	5,02
Eisenoxyd	2,0		0,63	
Wasser	10,5		9,24	2
	<hr/> 99,9			

Beim Versuch, durch Trocknen in einer von 80° bis 90° schwankenden Temperatur, das hygroskopische Wasser zu entfernen, wurden 11,0 Proc. Wasser erhalten. Dagegen war der Wassergehalt des Minerals ohne vorherige Trocknung 23,9 Procent, was genugsam die große Neigung desselben für hygroskopische Feuchtigkeit beweist.

Nach der gefundenen Zusammensetzung erhält das Mineral die mineralogische Formel $2MS^2 + AS + 2Ag$ oder die chemische:



Diese Zusammensetzung kann auf keine Weise aus einer der beiden Analysen hergeleitet werden, die Klaproth von dem Soapstone von Cornwall gemacht hat ¹⁾, und deren Resultate sind:

Kieselsäure	48,0	45,00
Talkerde	20,5	24,75
Thonerde	14,0	9,25
Eisenoxyd	1,0	1,00
Kali		0,75
Wasser	15,5	18,00
	<hr/> 99,0	<hr/> 98,75

Ich habe daher den englischen Soapstone aufs Neue untersucht, wozu mir das Material von Hrn. Baron Berzelius gütigst mitgetheilt wurde. Nach obiger analytischer Methode habe ich für die procentische Zusammensetzung desselben gefunden:

1) Dessen Beiträge, II. 187 und V. 24.

Kieselsäure	46,8	Sauerstoff:	24,32	
Talkerde	33,3		12,91	} 13,10
Kalk	0,7		0,19	
Eisenoxyd	0,4		0,13	} 3,87
Manganoxyd	Spur			
Thonerde	8,0		3,74	
Wasser	11,0		9,86	
	<hr/> 100,2.			

Diese Zusammensetzung weicht sehr stark ab sowohl von Klaproth's Analyse desselben Minerals als von meiner Untersuchung des Brusksveder Minerals. Sie zeigt, daß diese Mineralien, ungeachtet der Uebereinstimmung in ihrem Aeußern, doch in dem Verhältniß ihrer Bestandtheile ganz verschieden sind, und zwei besondere Minerale ausmachen. Ich habe das schwedische Mineral mit einem eigenen Namen belegt, dem: *Saponit*, von Sapo, Seife. Am meisten in chemischer Hinsicht stimmt mit dem Saponit das von Zoblitz, in Sachsen, herstammende Mineral, welches Pfaff zerlegt und unter dem Namen *Kerolith* beschrieben hat. Nach Berechnung dieser Analyse erhielt der Kerolith die mineralogische Formel; $2MS^2 + AS + 4Aq$.

Wie dagegen der englische Soapstone zusammengesetzt betrachtet werden müsse, fällt nicht so leicht in die Augen, denn die Sauerstoffgehalte der Talkerde, Thonerde, Kieselsäure und Wasser verhalten sich wie 7 : 2 : 13 : 5, was sich nicht leicht auf ein wahrscheinliches Verhältniß bringen läßt, wenn man nicht annehmen will, das Mineral sey eine Verbindung zweier wasserhaltiger Silicate, gemäß der Formel: $(2AS + 3MS + Aq) + 4(MS^2 + Aq)$.

R o s i t.

Bei Åkers Kalkbruch in Södermanland, wo die grossen Spinelle vorkommen, bemerkte ich schon vor eini-

gen Jahren in dem Kalke zuweilen gewisse rothe Körner, welche sich bei näherer Untersuchung als ein neues Mineral erwiesen, das ich hier beschreiben will.

Das Mineral kommt sparsam eingesprengt im späthigen Kalk vor, und ist, wenigstens von mir, nicht in dem dichten und körnigen angetroffen. Die Körner sind meistens nicht größer als ein Hanfkorn, doch hat man sie zuweilen auch größer gefunden. Die Farbe des Minerals ist roth, vom schwachen Rosenroth bis Braunroth, doch ist das Rosenroth die gewöhnlichste Farbe. Es kommt nicht krystallisirt vor, sondern man erhält es, nach Auflösung seines Muttergesteins in schwacher Salzsäure, in knospigen unregelmäßigen Körnern, ohne Spur von Krystallisation. Durch langes Kochen mit Salzsäure wird es trüg zersetzt, unter Zurücklassung pulvriger Kieselensäure. Im Bruch ist es splittrig, und wenn man größere Körner zerschlägt, kann man einen Blätterdurchgang wahrnehmen, der spiegelnd ist. Es ist halbdurchsichtig. Specifisches Gewicht = 2,72. Härte zwischen der des Kalkspaths und des Gypses, fast der des großblättrigen Glimmers gleich.

Vor dem Löthrohr im Kolben giebt es Wasser und wird farblos. In der Zange breitet es sich nicht aus, schmilzt aber in dünnen Splittern zu einer weißen Schlacke, die sich indeß nicht zur Kugel schmelzen läßt. Vom Borax wird es gelöst, und während der Lösung entwickeln sich Gasblasen aus dem noch nicht gelösten Theil der Probe. Vom Phosphorsalz wird es langsam gelöst. Die Probe rundet sich im Flusse ab und wird milchweiß. Mit Soda erhält man ein leicht schmelzbares Glas, dem man viel Soda zusetzen kann, ohne dafs seine Schmelzbarkeit abnimmt. Mit Kobaltsolution giebt es ein dunkelblaues Glas.

Dies Mineral ist früher mit Amphodelith verwechselt; aber es unterscheidet sich davon durch seine geringere Härte, die beim Amphodelith zwischen der des Feld-

spaths und Flussspaths liegt, bei dem neuen Mineral aber geringer ist als beim Kalkspath. Ueberdies ist der Amphodelith vor dem Löthrohr träger schmelzbar und läßt sich wohl mit äußerst wenig Soda zu Glas schmelzen, aber dieses Glas wird von mehr Soda unschmelzbar; dagegen der Rosit sich leicht mit Soda schmelzen läßt, auch mit einem bedeutenden Ueberschuß derselben. Vom Borax wird der Amphodelith ruhig gelöst, der Rosit aber unter Gasentwicklung, die so lange dauert als er vom Flusß gelöst wird. Die leichteste Art, diese beiden Minerale zu unterscheiden, besteht aber darin, daß der Rosit im Kolben Wasser ausgießt, der Amphodelith aber nicht.

Zur chemischen Zerlegung wurde geschlemmtes Pulver angewandt, das bei gewöhnlicher Temperatur der Luft über Schwefelsäure getrocknet worden war, bis es nichts mehr an Gewicht verlor. Das so getrocknete Pulver wurde streng geglüht, wobei der Gewichtsverlust den Wassergehalt angab, da zuvor gefunden worden, daß dabei nichts anderes als Wasser fortging. Die weitere Analyse geschah durch Brennen mit kohlensaurem Kalinatron und durch Lösung der gebrannten Masse in verdünnter Salzsäure. Die Kieselsäure wurde ausgelatinirt und durch Auflösung in kohlensaurem Natron auf ihre Reinheit geprüft. Dabei muß bemerkt werden, daß man allemal, wenn Kalkerde in einem Mineral vorhanden ist, die Kieselsäure damit bedeutend vereinigt findet, auch wenn man die zuerst eingetrocknete Masse mit einer bedeutend starken Salzsäure befeuchtet. Dies erklärt sich daraus, daß ein Kalisilicat beim Verdunsten sich regenerirt, welches später nicht von der Salzsäure zerlegt wird. Man darf daher das, was bei Auflösung der Kieselsäure in kohlensaurem Natron ungelöst bleibt, nicht betrachten als unzersetztes Mineral von gleicher Zusammensetzung mit dem zur Analyse angewandten, wie oft geschehen ist, sondern muß dies in kohlensaurem Na-

tron Unlösliche, was selten mehr als ein Paar Procent beträgt, einer neuen Brennung mit Alkali unterworfen, in gewöhnlicher Weise auf seine Bestandtheile untersuchen, und die fremden Stoffe subtrahiren von dem zuvor bekannten Gewicht der Kieselsäure. Bei Wiederauflösung der bei der zweiten Brennung erhaltenen Kieselsäure in kohlensaurem Natron erhält man wohl auch das obgemeldete Kalksilicat, aber sein Gewicht ist jetzt so unbedeutend, beträgt nur einige Zehntel eines Milligramms, dafs es, auch wenn nur 1 Gramm des Minerals zur Analyse genommen ward, nur noch auf die HunderTEL der Procente Einfluss hat, was wohl einige Sicherheit giebt, weit gröfser als die, welche bei wiederholten Untersuchungen von Stoffen, die mit aller bekannten Schärfe zu bestimmen sind, erlangt werden kann.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit ätzendem Ammoniak gefällt, der Niederschlag gewaschen, abermals für sich gelöst und mit demselben Fällmittel gefällt, dann getrocknet und gewägt. Nun wurde er wieder gelöst, die dabei zurückbleibende Kieselsäure abfiltrirt, dann ätzendes Kali im Ueberschufs hinzugesetzt zur Wiederauflösung der Thonerde. Das in Aetzkali Unlösliche wurde in Salzsäure gelöst, das Eisenoxyd mit bernsteinsaurem Natron ausgefällt, dann das Manganoxydul durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium und die Talkerde durch phosphorsaures Natron ausgeschieden.

Die Lösungen nach den Fällungen mit ätzendem Ammoniak wurden mit oxalsaurem Ammoniak niedergeschlagen, und die Lösung, nach Abfiltrirung des oxalsauren Kalks, mit phosphorsaurem Natron gefällt.

Der Alkaligehalt wurde durch eine besondere Probe bestimmt, durch Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure, Austreibung des Fluors mittelst Schwefelsäure, Auflösung der schwefelsauren Salze in Wasser, Fällung mit essigsaurem Baryt und ätzendem Ammoniak, Abdunstung der

Lösung zur Trockne, Zerstörung der essigsauren Salze durch's Glühen, und Wiederauflösung des Löslichen in Wasser. Das kohlensaure Alkali wurde mit Salzsäure in Chlorid verwandelt und nach dem Glühen gewägt, dann der Kaligehalt mit Platinsalz bestimmt, der Niederschlag gewägt und der Kaligehalt berechnet, worauf man, durch Vergleich mit dem Gewicht des Alkalichlorids, erfuhr, ob Natron zugegen war.

Zur Bestimmung der Alkalien bediente man sich etwa 4 Grammen und zu der der anderen Bestandtheile etwa 1,5 Gramm.

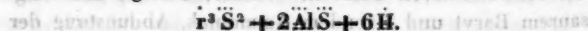
Nach diesem Verfahren wurde folgende procentische Zusammensetzung gefunden:

Kieselerde	44,901	Sauerstoff:	23,333	8
Thonerde	34,506		16,116	
Eisenoxyd	0,688		0,211	16,370 6
Manganoxyd	0,191		0,043	
Kali	6,628		1,124	
Natron	Spur			
r Kalk	3,592		0,859	2,930 1
Talkerde	2,448		0,947	
Wasser	6,533		5,804	2
	<hr/>			
	99,476.			

Die rosenrothe Farbe des Minerals, welche Anlaß zu dessen Namen, *Rosit*, gegeben hat, scheint zu beweisen, daß das Mangan sich darin als Oxyd befindet. Zur Bestätigung der Analyse kann ich anführen, daß ich in anderen Versuchen gefunden habe: Kieselerde 44,910, Thonerde 34,637 bis 34,928 und Wasser 6,653 Proc.

Als mineralogische Formel des Fossils ergibt sich also ungezwungen:

$(K, C, Mg)S^2 + 6AS + 2Aq$,
welche, in die chemische umgewandelt, wenn man mit r die einatomigen Basen bezeichnet, wird:



Nach Löthrohr- und Härteproben an Stufen, die in Mineraliensammlungen aufbewahrt werden, scheint dies Mineral, ausser bei Åker, in Baldurstads Kalkbruch, in Södermanland, vorzukommen, eingesprengt als kleine Körner in dichtem Kalk, wie bei Åker.

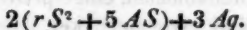
Mit eben genannten Mineral stimmt grösstentheils ein anderes, das auch von mir untersucht ward. Dasselbe findet sich in der Kärrgrube, im Kirchspiel Tunaberg in Södermanland, und ward bisher mit Amphodelith verwechselt. Es kommt nicht in so kleinen Körnern vor wie der Rosit, sondern in etwas grösseren schiefrigen Stücken, eingemengt im dasigen Granit. Nicht krystallisirt. Perlmutterglänzender Blätterdurchgang. Farblos, roth oder zuweilen violett. Bruch, Strich, Durchscheinheit, specifisches Gewicht, Verhalten zu Säuren und vor dem Löthrohr, alles wie beim Rosit. Härte dagegen grösser, und gleich der des Flussspaths.

Die Zerlegung wurde auf gleiche Weise wie beim Rosit bewerkstelligt, und gab für die Zusammensetzung in 100:

Kieselsäure	44,128	Sauerstoff:	22,931	
Thonerde	35,115		16,401	} 16,696
Eisenoxyd	0,961		0,295	
Manganoxyd	Spur			
r {	Kali	6,734	1,142	} 3,253
	Kalk	5,547	1,558	
	Talkerde	1,428	0,553	
	Wasser	5,292	4,704	
			<hr/> 99,205.	

Wie es scheint sind die gefundenen Mengen von Talk-, Kalk- und Thonerde etwas grösser als beim Rosit, die Mengen der Kieselsäure und des Wassers dagegen etwas kleiner. Freilich sind die Unterschiede sehr klein, allein die Sauerstoffmengen bei der Kieselerde, Thonerde, den einatomigen Basen und dem

Wasser verhalten sich wie 14 : 10 : 2 : 3, stimmen also nicht völlig mit denen beim Rosit überein, sondern es entspricht die Zusammensetzung der mineralogischen Formel:



Dennoch zweifle ich einigermaßen, daß das Fossil ein vom Rosit verschiedenes Mineral sey, betrachte es vielmehr als eine Abart von demselben, und will die Mineralogen bloß auf einen möglichen Unterschied aufmerksam machen, den noch die Ungleichheit in der Härte beider Mineralien vermehrt. Erst wenn diese beiden Mineralien krystallisirt gefunden werden und ihre Formen sich als gleich oder verschieden erweisen, läßt sich ein bestimmtes Urtheil über ihre etwaige Identität fällen.

Mittlerweile muß ich anführen, daß nach gemachten Härteproben, verglichen mit dem Löthrohr-Verhalten, diese Abart des Rosits nicht bloß in der Kärrgrube vorkommt, sondern auch in der Kupfergrube zu Tunaberg, zusammen mit Amphodelith, im Baldurstadt- und Tandslakalkbruch, in Södermanland, bei Garphytta und bei Hällestad.

XII. *Mikroskopische Daguerre-Bilder.*

Mikroskopische Gegenstände zu daguerreotypiren ist schon von mehren Naturforschern, namentlich vom Prof. Göppert in Breslau, versucht worden, aber die Bilder haben noch vieles zu wünschen übrig gelassen. Gelungene Resultate dieser Art sind kürzlich von Hrn. Prof. Hartig in Braunschweig erhalten. Derselbe nimmt das Ocular- und Collectivglas vom Mikroskope ab und legt auf den Körper desselben die jodirte Silberplatte. Die dann entstehenden Bilder geben die Gegenstände (Staubschüppchen von Schmetterlingsflügeln, Markzellen etc.) zwar nicht stark vergrößert, sind aber ungemein scharf und deutlich.